



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DEL POLVO EN LA OBTENCIÓN DE ALEACIONES BASE Cu Y BASE Ni MEDIANTE LA TECNOLOGÍA MIM

Autor:

José Manuel Contreras Andújar

Directores:

Dra. Antonia Jiménez Morales

Dr. José Manuel Torralba Castelló

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

Leganés, 2008

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DEL POLVO EN LA OBTENCIÓN DE ALEACIONES BASE Cu Y BASE Ni MEDIANTE LA TECNOLOGÍA MIM

Autor: José Manuel Contreras Andújar

Directores: Dra. Antonia Jiménez Morales
Dr. José Manuel Torralba Castelló

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de

AGRADECIMIENTOS

La finalización de esta Tesis Doctoral no habría sido posible sin la ayuda de un gran número de personas que he conocido en los últimos cinco años o sin el apoyo de otras muchas que llevan a mi lado bastante más tiempo.

En primer lugar, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Toñi y José Manuel, por darme la oportunidad de trabajar y aprender a su lado durante estos años. Sé que para vosotros igual que para mí, la realización de esta Tesis Doctoral ha sido un gran esfuerzo pero siempre habéis estado ahí cuando lo he necesitado prestándome vuestro apoyo. Creo que, a parte de ser mis directores, habéis sido mis amigos y espero que esta amistad se mantenga durante mucho tiempo.

También me gustaría mostrar mi gratitud al resto de componentes del Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales por prestarme su ayuda cuando lo he necesitado y hacer mucho más agradable el día a día.

De una manera especial, quiero agradecer a todos mis compañeros, los que ya se fueron, los que van llegando y, por supuesto, a los que me han acompañado durante la mayor parte del viaje, por todas las risas y los buenos momentos que hemos vivido. Todos vosotros sois otro pedacito de esta Tesis!

Además, me gustaría expresar mi agradecimiento a las distintas personas que han colaborado en el desarrollo de las estancias que he realizado a lo largo de mi Doctorado y que me han permitido completar el trabajo experimental.

En primer lugar, agradezco al Dr. Miguel Jorge Reig Pérez de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy el prestarme sus instalaciones y mostrarme sus conocimientos acerca de reología.

También debo recordar al Dr. Frank Petzoldt que hizo posible mi estancia en el Instituto Fraunhofer IFAM de Bremen y junto al que aprendí muchísimo acerca del procesado MIM, y a mis dos amigos brasileños, Alan y Vitor, de los cuales guardo grandes recuerdos.

A su vez, deseo mostrar mi gratitud a la Dra. Catherine Rae del centro Rolls Royce UTP de la Universidad de Cambridge por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de

investigación y a mi amiga Say, que me permitió alojarme en su casa e hizo que la estancia fuera más agradable.

En último lugar, agradecer a los Doctores Sylvain Pelletier, Eric Baril y Thomas Yannig del National Research Council de Canada (CNRC) la oportunidad de trabajar en el grupo de Powder Forming del Instituto de Materiales Industriales (IMI) en Montreal.

También quiero agradecerles a todos mis amigos el haber estado como siempre a mi lado y, en especial, a Pablo y Sagrario los cuales me han ayudado mucho durante mi Tesis Doctoral y con los que he compartido momentos inolvidables en estos últimos años.

A mi familia, mi padre, mi madre y mi hermano. No tengo palabras para agradecerlos todo el amor y todo el apoyo que siempre me habéis mostrado. A vosotros os debo todo lo que soy y todo cuanto tengo en la vida. Os quiero de todo corazón!

Por último, me gustaría dedicarle este trabajo a la persona más importante de mi vida, Arancha, que ha estado siempre a mi lado, aguantando en los malos momentos y compartiendo los buenos, prestándome su ayuda y ofreciéndome su amor. Tú eres la que me impulsa cada día y gran parte de esta Tesis se debe a ti!

A mi familia

A Arancha

Índice

•

I RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	5
II MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	7
III MARCO TEÓRICO.....	13
CONTENIDOS.....	15
3.1 PROCESADO PIM: MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS.....	17
3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	17
3.1.2 REVISIÓN HISTÓRICA.....	22
3.1.3 ETAPAS DEL PROCESO.....	24
3.1.3.1 FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	25
3.1.3.2 MOLDEO DEL “FEEDSTOCK”.....	48
3.1.3.3 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....	53
3.1.3.4 SINTERIZACIÓN.....	59
3.1.4 MATERIALES Y APLICACIONES.....	64
3.1.5 ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.....	67
3.2 BRONCES.....	70
3.2.1 DESARROLLO HISTÓRICO.....	70
3.2.2 CLASIFICACIÓN Y APLICACIONES.....	71
3.2.3 PROCESADO DE BRONCES.....	75
3.2.4 PULVIMETALURGIA DEL BRONCE.....	77
3.3 SUPERALEACIONES.....	83
3.3.1 DESARROLLO HISTÓRICO.....	83
3.3.2 CLASIFICACIÓN Y APLICACIONES.....	86
3.3.3 PROCESADO DE SUPERALEACIONES.....	91
3.3.4 INCONEL 718.....	98
3.3.4.1 PROCESADO PIM DE LA SUPERALEACIÓN INCONEL 718.....	101
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
IV PROCESO EXPERIMENTAL.....	119
CONTENIDOS.....	121
4 PROCESO EXPERIMENTAL.....	123
4.1 MATERIALES.....	126

4.1.1 POLVO DE BRONCE.....	126
4.1.2 POLVO DE INCONEL 718.....	130
4.1.3 COMPONENTES DEL SISTEMA LIGANTE.....	136
4.2 PROCESO DE MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	139
4.2.1 ELECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE POLVO.....	139
4.2.1.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE.....	140
4.2.1.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE POLVO VIBRADO.....	141
4.2.2 ELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	141
4.2.2.1 MEDIDAS DEL PAR DE TORSIÓN.....	143
4.2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	143
4.2.3 MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	145
4.2.3.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA DE POLVO CRÍTICA Y ÓPTIMA.....	146
4.2.3.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD.....	150
4.2.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO.....	151
4.3 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	152
4.3.1 MEDIDAS DE VISCOSIDAD.....	152
4.3.2 CÁLCULO DE LOS ÍNDICES DE FLUJO.....	153
4.3.3 DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO UMBRAL.....	154
4.3.4 EVALUACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....	154
4.3.5 CÁLCULO DE ÍNDICES REOLÓGICOS.....	155
4.4 MOLDEO POR INYECCIÓN.....	157
4.4.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN.....	160
4.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....	162
4.5 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....	165
4.5.1 ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES.....	165
4.5.2 ELIMINACIÓN TÉRMICA.....	167
4.6 SINTERIZACIÓN.....	169
4.6.1 DENSIDAD RELATIVA.....	169
4.6.2 CONTRACCIÓN Y CONTROL DIMENSIONAL.....	169
4.6.3 POROSIDAD.....	170
4.6.4 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL.....	170
4.6.5 NIVELES DE CARBONO Y OXÍGENO.....	171
4.6.6 DUREZA.....	171
4.6.7 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.....	171

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	172
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	175
CONTENIDOS.....	177
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	179
5.1 PROCESO DE MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	180
5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE POLVO.....	180
5.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	183
5.1.2.1 SISTEMA LIGANTE HDPE-PW.....	184
5.1.2.2 SISTEMA LIGANTE HDPE-PW-AE.....	189
5.1.2.3 ELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	190
5.1.3 MEZCLA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS “FEEDSTOCKS”.....	192
5.1.3.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA.....	192
5.1.3.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD DE LOS “FEEDSTOCKS”.....	192
5.1.4 CONCLUSIONES PARCIALES DEL PROCESO DE MEZCLA.....	198
5.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	200
5.2.1 COMPONENTES POLIMÉRICOS.....	200
5.2.2 SISTEMAS LIGANTES.....	202
5.2.3 MEZCLAS POLVO-LIGANTE (“FEEDSTOCKS”).....	205
5.2.4 CONCLUSIONES PARCIALES DEL ESTUDIO REOLÓGICO.....	206
5.3 MOLDEO POR INYECCIÓN.....	208
5.3.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN.....	208
5.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....	212
5.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES DEL MOLDEO POR INYECCIÓN.....	219
5.4 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....	220
5.4.1 ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES.....	220
5.4.2 ELIMINACIÓN TÉRMICA.....	222
5.4.3 CONCLUSIONES PARCIALES DE LA ETAPA DE ELIMINACIÓN.....	228
5.5 SINTERIZACIÓN.....	231
5.5.1 PRESINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	231
5.5.2 SINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	234
5.5.2.1 CICLOS TÉRMICOS DE SINTERIZACIÓN.....	234
5.5.2.2 NIVELES DE CARBONO, OXÍGENO Y NITRÓGENO.....	237
5.5.2.3 DENSIFICACIÓN DE LOS MATERIALES.....	239

5.5.2.4 CONTRACCIÓN Y CONTROL DIMENSIONAL.....	243
5.5.2.5 POROSIDAD.....	246
5.5.2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS.....	248
5.5.3 CONCLUSIONES PARCIALES ACERCA DE LA SINTERIZACIÓN.....	249
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	252
<u>ANEXOS</u>.....	259
<i>Anexo I: “Experimental and theoretical methods for the optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics”.....</i>	<i>261</i>
<i>Anexo II: “Rheological behaviour of MIM feedstocks fabricated from powders with different morphologies and particle size distributions”.....</i>	<i>277</i>
<i>Anexo III: “Optimization of Metal Injection Moulding of Bronze Powders with Irregular Shape”.....</i>	<i>299</i>
<i>Anexo IV: “Fabrication of Bronze Components by Metal Injection Moulding Using Powders with Different Particle Characteristics”.....</i>	<i>309</i>
VI CONCLUSIONES.....	329
VII LÍNEAS FUTURAS.....	335

Capítulo 1

Resumen

I

Resumen

En las últimas dos décadas, el procesado mediante moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM) ha sido una tecnología que ha experimentado un notable crecimiento año tras año debido a que constituye una alternativa rentable para la fabricación de piezas de pequeño tamaño y difícil geometría. Sin embargo, una de sus mayores limitaciones como tecnología es el alto coste que presentan los polvos metálicos con morfología esférica y pequeño tamaño de partícula que se utilizan normalmente en esta ruta de procesado.

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado la influencia de la morfología del polvo metálico y de la distribución de tamaños de partícula del mismo sobre cada una de las etapas que constituyen el procesado MIM. El objetivo principal es determinar la viabilidad de la sustitución total o parcial del tipo de polvo que se utiliza actualmente (atomizado en gas) por otros tipos de polvo más económicos.

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron dos materiales metálicos cuyo procesado mediante MIM presentara interés industrial. Se eligió un bronce (90Cu/10Sn) y una superaleación base níquel (Inconel 718). Ambos materiales fueron mezclados con un ligante formado por polietileno de alta densidad (HDPE) y cera parafínica utilizando además, en el caso del Inconel 718, ácido esteárico como agente surfactante. Este sistema ligante multicomponente es económicamente asequible y su abastecimiento está

garantizado en el tiempo por lo que constituye una solución adecuada para su aplicación industrial.

En la fabricación de las mezclas polvo-ligante se han utilizado polvos de diferente geometría y distribuciones de tamaño de partícula distinta. Por un lado se busca reducir el precio del “feedstock” (mezcla polvo-ligante) y, por otro, aumentar el empaquetamiento para reducir la viscosidad de las mezclas consiguiendo de este modo aumentar la carga sólida y mejorar el control dimensional sobre los componentes. Medidas reológicas y del par de torsión permitieron evaluar el contenido de polvo óptimo de cada mezcla polvo-ligante para llevar a cabo el proceso de moldeo del material. Además, el estudio de diferentes parámetros reológicos como la viscosidad, el índice de flujo, la energía de activación y el esfuerzo umbral ha permitido determinar cómo influye la morfología y distribución de tamaños de partícula del polvo sobre su procesabilidad.

Una vez determinados los contenidos de polvo óptimos en cada caso, se procedió a la fabricación de componentes en verde (formados por el polvo metálico y el ligante) mediante moldeo por inyección de las diferentes mezclas. Para realizar una inyección satisfactoria fue necesario optimizar parámetros como la temperatura, el volumen, la presión y el flujo de inyección de modo que las piezas obtenidas no presentaran defectos de fabricación y fueran lo suficientemente resistentes para soportar la manipulación necesaria en las etapas posteriores. Al mismo tiempo, se estudió la facilidad de procesamiento de cada mezcla relacionándola con las características del polvo utilizado en cada caso.

A continuación, se intentó determinar cuáles eran las técnicas de eliminación del ligante más convenientes teniendo en cuenta los materiales y los sistemas ligantes utilizados. A través de la caracterización térmica (TGA, DSC) del sistema ligante y de los “feedstocks” fabricados, se definieron las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el proceso y, del mismo modo que en los casos anteriores, se estudió cómo influyen las características del polvo en el proceso de eliminación.

Finalmente, se realizó la sinterización de los materiales, determinando las condiciones óptimas del proceso. Las piezas obtenidas fueron estudiadas evaluando algunas propiedades físicas y mecánicas como la densidad, porosidad y la dureza. Tanto el proceso de sinterización como las propiedades finales fueron relacionados con las características del polvo de partida.

Abstract

In the present Ph. D thesis, the influence of particle morphology and size distribution of the powder on the different stages of Powder Injection Moulding process (PIM) has been investigated. The aim of this work is to determine the optimal powder characteristics to carry out the process, just as to study the viability of the total or partial replacing of the gas atomised powder, nowadays used in this technology, with other kinds of more economical powders.

The study was performed using different bronze (90Cu/10Sn) and superalloy Inconel 718 powders in order to fabricate powder-binder mixtures employing different particle morphologies and particle size distributions.

The rheological properties determination of the powder-binder mixtures allowed knowing the optimal solids loading for the green components fabrication through injection moulding. Next, the more convenient conditions to carry out the binder elimination process were established and sintering of the materials was performed under different atmospheres and thermal cycles. Finally, the sintered components were characterized and the results were compared having into account the features of the powder used for their fabrication.

Capítulo 2

Motivación y Objetivos

II

Motivación y Objetivos

Antes de presentar el marco teórico en el que se ha desarrollado esta Tesis Doctoral es preciso poner de manifiesto cuál ha sido la motivación de la misma y qué objetivos se han perseguido.

Desde un punto de vista económico, una de las principales limitaciones del moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM) es el alto coste de la mezcla polvo-ligante (“feedstock”) usada para la obtención de las piezas en esta tecnología. Los productores de estas piezas pueden elegir entre la posibilidad de utilizar un “feedstock” comercial o fabricar su propia mezcla eligiendo el tipo de polvo y ligante que más les convenga. Los “feedstocks” comerciales, en la mayoría de los casos, facilitan enormemente el proceso debido a que deben cumplir las especificaciones dadas por el fabricante en cuanto a temperaturas de procesamiento, contracción y densificación, pero presentan la desventaja de ser más caros. La otra posibilidad es que la misma empresa que fabrica las piezas se encargue de desarrollar el “feedstock” que más le interese a partir de las materias primas. Esta solución es mucho más rentable cuando se alcanza un mínimo nivel de producción ya que la maquinaria requerida es bastante asequible en cuanto a inversión. En la fabricación del “feedstock” la partida que representa un mayor coste es el polvo metálico que, como se ha comentado en el capítulo anterior, debe poseer unas características determinadas que facilitan el proceso y mejoran la inyección.

De manera orientativa, cabe destacar que el coste de un material de uso ingenieril común puede oscilar entre 20 y 40 euros por kilo. Para materiales muy difíciles de fabricar en forma de polvo, ya sea por su reactividad (titanio) o por su escasez (metales preciosos), este precio se puede multiplicar hasta por diez. Comparativamente el coste de un ligante de uso común como el polietileno (PE), polipropileno (PP) o cera parafínica es mucho menor. A su vez, el incremento en el precio que supone el proceso de mezclado puede ser de aproximadamente 50 céntimos de euro por kilo cuando se alcanza un nivel de producción aceptable. La causa principal de que el coste del polvo metálico sea tan elevado se debe a que para obtener unas características deseables que mejoren el procesado del “feedstock” (morfología esférica y tamaño de partícula inferior a 20 μm) es necesario fabricar el polvo mediante atomización en gas. Este proceso requiere el uso de una gran cantidad de gas inerte, lo que encarece notablemente el producto.

Algunos estudios han demostrado que no es indispensable utilizar un polvo con morfología esférica para obtener buenos resultados en el procesado MIM [1-5]. Esto supone que, para muchas aplicaciones, la utilización de un polvo irregular fabricado por atomización en agua puede constituir una buena opción para disminuir en gran medida el precio de las materias primas, el cual puede reducirse a menos de la mitad de su valor.

De este modo, estudiar con más profundidad cómo se comportan los polvos de morfología de partícula irregular a través de las diferentes etapas del procesado MIM es una tarea importante que puede conducir a una gran reducción del precio del “feedstock”. A pesar de ello, el uso de este tipo de polvo lleva asociado una reducción de la capacidad de empaquetamiento, lo que aumenta la viscosidad y hace más difícil el procesado de este tipo de mezclas. Debido a ello, es importante encontrar una manera de mejorar el empaquetamiento del polvo a través del uso de diferentes distribuciones de tamaño de partícula mezclando polvos finos y gruesos.

En cuanto a los materiales que se han utilizado en este trabajo, fueron seleccionados teniendo en cuenta dos premisas. En primer lugar, su fabricación mediante MIM debía ser interesante desde un punto de vista industrial y, en segundo lugar, se eligieron dos familias de aleaciones cuyo procesado mediante MIM no hubiera sido extensamente estudiado como en el caso de los aceros al carbono e inoxidables. Por ello, se decidió trabajar con un bronce (90Cu/10Sn) y con una superaleación base níquel (Inconel 718).

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente se definieron dos objetivos principales:

- 1) Estudiar el procesado mediante moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM) de los dos materiales seleccionados (bronce 90/10 e Inconel 718) utilizando un ligante sencillo, barato y fácilmente accesible desde el punto de vista industrial.

2) Estudiar el comportamiento de “feedstocks” que contienen polvos de morfología irregular y esférica fabricados mezclando diferentes tamaños de partícula y determinar la influencia que la distribución de tamaños de partícula presenta sobre el empaquetamiento del polvo y cómo influyen todos estos parámetros sobre las diferentes etapas del proceso MIM.

Para conseguir alcanzar estos objetivos y debido al gran número de etapas que constituyen esta ruta de procesado, fue imprescindible definir un cierto número de objetivos parciales que se describen a continuación:

- Elaboración de “feedstocks” de bronce y de la superaleación Inconel 718 utilizando polvos con diferentes morfologías y distribuciones de tamaño de partícula, intentando determinar cuáles son las características del polvo que conducen a un aumento de la capacidad de empaquetamiento. De este modo, se intenta encontrar la carga óptima de polvo que debe contener cada tipo de “feedstock” para su procesado por MIM.
- Estudio reológico de todas las mezclas fabricadas. Determinación de la viscosidad y de parámetros reológicos que ayuden a predecir el comportamiento de los diferentes “feedstocks” durante el proceso de inyección. Comparación de los resultados obtenidos para investigar cómo influye la distribución de tamaños de partícula y la morfología del polvo sobre la viscosidad y los diferentes parámetros reológicos estudiados.
- Fabricación de componentes en verde de los materiales de estudio mediante moldeo por inyección de los “feedstocks”. Optimización de los parámetros de inyección necesarios para producir componentes bien moldeados y libres de defectos.
- Determinación de los métodos idóneos para llevar a cabo la eliminación del ligante. Optimización de los tiempos, temperaturas y atmósferas más convenientes para realizar esta etapa. Estudio de la influencia de la distribución de tamaños de partícula y de la morfología del polvo en el proceso de eliminación del ligante.
- Búsqueda de las condiciones óptimas de sinterización. Determinación de las atmósferas y ciclos térmicos más convenientes para el procesado de estos materiales. Estudio de la influencia de las características del polvo en el proceso de sinterización.
- Realización de los ensayos mecánicos necesarios para caracterizar los diferentes materiales procesados mediante MIM. Comparación de resultados para determinar las condiciones de procesado más satisfactorias en cada caso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.T. Fox, D. Lee, R.M. German, "Evaluation of Injection Molded Stainless Steel Powders", *Advances in Powder Metallurgy*, pp.359-373, 1990.
- [2] R.M. German, C. Kubish, "Evaluation of injection molded 17-4 PH stainless steel using water atomized powder", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 29 (1), pp. 47-62, 1993.
- [3] L.X. Cai, R.M. German, "Powder injection molding using water atomized 316L stainless steel", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 31 (3), pp. 257-264, 1995.
- [4] J.M. Contreras, B. Levenfeld y J.M. Torralba, "Optimization of Metal Injection Moulding of Bronze Powders with irregular shape", *Proceedings of the EURO PM2005 Congress and Exhibition*, vol. 2, pp. 313-318, 2005.
- [5] J.M. Contreras, A. Jiménez-Morales, J.M. Torralba, "Influence of the Morphology and Particle Size on the Processing of Bronze 90/10 Powders by Metal Injection Moulding", *Material Science Forum*, vol. 534-536, pp. 365-368, 2006.

Capítulo 3

Marco Teórico

CONTENIDOS

3.1 PROCESADO PIM: MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS.....	17
3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	17
3.1.2 REVISIÓN HISTÓRICA.....	22
3.1.3 ETAPAS DEL PROCESO.....	24
3.1.3.1 FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	25
A) Elección del polvo	25
B) Elección del ligante	28
C) Mezclado de los componentes	32
D) Evaluación de las propiedades reológicas.....	37
3.1.3.2 MOLDEO DEL “FEEDSTOCK”.....	48
3.1.3.3 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....	53
3.1.3.4 SINTERIZACIÓN.....	59
3.1.4 MATERIALES Y APLICACIONES.....	64
3.1.5 ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.....	67
3.2 BRONCES.....	70
3.2.1 DESARROLLO HISTÓRICO.....	70
3.2.2 CLASIFICACIÓN Y APLICACIONES.....	71
3.2.3 PROCESADO DE BRONCES.....	75
3.2.4 PULVIMETALURGIA DEL BRONCE.....	77
3.3 SUPERALEACIONES.....	83
3.3.1 DESARROLLO HISTÓRICO.....	83
3.3.2 CLASIFICACIÓN Y APLICACIONES.....	86
3.3.3 PROCESADO DE SUPERALEACIONES.....	91
3.3.4 INCONEL 718.....	98
3.3.4.1 PROCESADO PIM DE LA SUPERALEACIÓN INCONEL 718.....	101
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

III

Marco Teórico

3.1 PROCESADO PIM: MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS

3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El moldeo por inyección de polvos (PIM) combina características del procesado mediante moldeo por inyección de plásticos y las técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales que permiten obtener piezas de metal denso a partir de polvos metálicos tras un proceso de sinterización. Esta tecnología está englobada dentro del grupo de técnicas que conducen a la fabricación de componentes con la forma final deseada, siendo muy apropiada para la producción a moderada o gran escala de piezas pequeñas de difícil geometría. El proceso puede dividirse básicamente en cuatro etapas principales: en la primera es necesario obtener una mezcla de polvo metálico con un ligante (normalmente polimérico) que se denomina “feedstock” y que debe poseer unas características reológicas tales que permitan su flujo y su moldeo en la segunda etapa del proceso, usando una máquina de moldeo por inyección de plásticos. Las piezas así obtenidas, compuestas de polvo metálico y polímeros, se denominan piezas en verde y son sometidas en la siguiente etapa (“debinding”) a la eliminación del ligante ya sea mediante un tratamiento químico, térmico o una combinación de ambos. Estas piezas, denominadas piezas en marrón, están formadas por el polvo metálico y una pequeña

porción de ligante que confiere la resistencia suficiente para mantener la forma deseada hasta la etapa de sinterización en la que se produce la unión entre las partículas de polvo de las piezas, obteniéndose un material con densidades superiores al 96% de la densidad teórica y propiedades mecánicas del mismo orden que en el material obtenido por colada e incluso por forja [1]. En algunas ocasiones, puede ser necesario utilizar algún tipo de operación final para mejorar la apariencia superficial del producto fabricado o la realización de tratamientos térmicos para calibrar sus propiedades mecánicas.

Por tanto, el moldeo por inyección de polvos surge de la fusión de dos técnicas de procesado muy diferentes, el moldeo por inyección de plásticos y el prensado de polvos seguido de sinterización. Como resultado surge una nueva tecnología que es viable para materiales y aplicaciones que no pueden ser abordadas utilizando las técnicas de partida por separado. Las cinco características más representativas de la tecnología PIM se describen a continuación [2]:

- **Complejidad geométrica:** Mediante el moldeo por inyección de polvos se pueden fabricar de manera directa, sin la necesidad de mecanizados posteriores, componentes con una multitud de formas diferentes que, en algunos casos, presentan una gran complejidad geométrica (Figura 3.1.1). Esta característica es muy importante ya que diferencia la tecnología PIM de la tecnología tradicional de compactación uniaxial de polvos (PM). Es importante apuntar que estas técnicas, aunque se basan en la sinterización de piezas obtenidas a partir de polvos del material, no son competidoras entre sí ya que el rango de productos que se obtiene difiere en cada caso. Por ejemplo, para el caso de componentes de geometría simple o que poseen un eje de simetría axial, la tecnología PIM no puede competir frente a la técnica de compactación uniaxial y sinterización. Por el contrario, cuando la geometría deseada se vuelve más complicada o se necesita aumentar las prestaciones del producto, se utiliza el moldeo por inyección de polvos y el prensado de polvos deja de ser una ruta de procesado viable para la fabricación del mismo.



Figura 3.1.1. Muestra de la complejidad geométrica de las piezas obtenidas por PIM (imágenes cedidas por Hitachi Metals, Ltd.).

- **Altas prestaciones:** Las piezas obtenidas mediante PIM presentan mejores propiedades y más altas prestaciones que las piezas fabricadas a partir de la pulvimetalurgia tradicional. En el moldeo por inyección de polvos normalmente se utiliza un polvo con un tamaño de partícula menor de $20\ \mu\text{m}$, lo que determina la obtención de materiales con una densidad cercana a la densidad real. Además, mientras que en las piezas compactadas uniaxialmente existe un gradiente de presiones en el eje de aplicación de la carga, en el moldeo por inyección la presión ejercida es isostática, lo que permite llevar a cabo la sinterización a una temperatura más elevada sin provocar distorsiones dimensionales en las piezas y alcanzando una densificación más elevada. Las tolerancias dimensionales típicas están dentro del 0,3% [3] aunque se pueden llegar a conseguir variaciones mucho más estrechas si se realiza un buen control de la homogeneidad del “feedstock”.

- **Bajos costes de producción:** La capacidad de producir componentes con la geometría final deseada sin la necesidad de utilizar etapas posteriores de mecanizado junto con la posibilidad de reciclar el material defectuoso y el procedente de la etapa de inyección (mazarota y bebedero) hacen que las pérdidas de material durante el procesado se reduzcan casi a cero. Si este hecho se suma a la gran automatización de la producción que puede llevarse a cabo y a que no es necesario la inversión de una cantidad exagerada de capital ($<1.000.000\ \text{€}$) en equipos de producción y laboratorio [4], el resultado es que en piezas pequeñas de geometría compleja ($<25\ \text{gramos}$), la reducción de los costes de producción puede llegar a ser del 80% en comparación con los procesos pulvimetalúrgicos tradicionales [5] y respecto al moldeo de precisión que es su principal competidor.

En la Figura 3.1.2 se muestra cómo varía el coste de producción en función de la dificultad geométrica de la pieza que se pretende fabricar dependiendo de la ruta de procesado seleccionada.

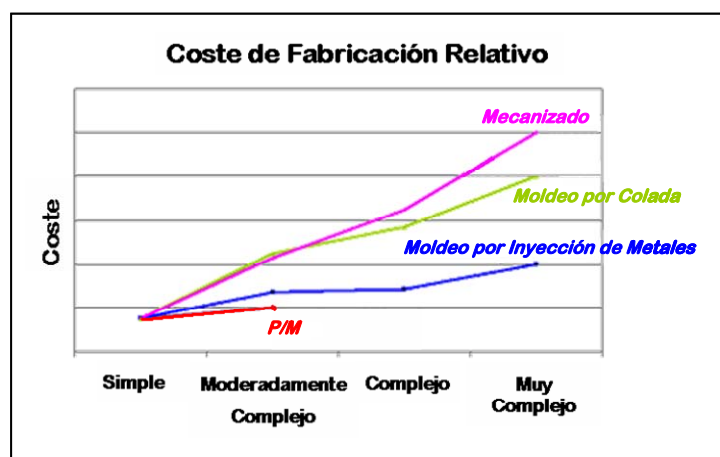


Figura 3.1.2. Coste de fabricación en función de la complejidad de la forma deseada.

Como puede observarse, las técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales son comparativamente más baratas que el proceso PIM, pero no pueden ser empleadas cuando aumenta la complejidad del componente que se desea fabricar. Con respecto a las técnicas de moldeo por colada y al mecanizado puede apreciarse que la utilización del PIM presenta notables ventajas económicas. Para que el proceso presente una máxima rentabilidad, las piezas fabricadas deberían presentar una forma complicada, un tamaño inferior al de una pelota de golf y un peso comprendido entre 1 y 25 gr [6].

- **Alta variedad de materiales:** Mediante PIM pueden fabricarse componentes de casi cualquier material metálico o cerámico siempre y cuando a partir de él pueda fabricarse polvo con un tamaño de partícula pequeño. Además de casi todos los materiales ingenieriles tradicionales (aceros al carbono e inoxidables [7], aceros de herramientas [8], metal duro [9], aluminio [10], alúmina [11],...), mediante PIM se pueden fabricar una gran diversidad de materiales especiales tales como el carburo y nitruro de silicio [12], superaleaciones base níquel [13], niobio [14], aleaciones de titanio [15], intermetálicos [16], metales preciosos y composites reforzados con fibras cerámicas [2]. Otra alternativa es el co-moldeo por inyección, conocido como “Two Color Injection Moulding” [17], en el que se fabrican componentes a partir de dos materiales distintos para fabricar estructuras laminadas o materiales con propiedades funcionales a medida, inyectándolos a la vez en un mismo molde.

- **Facilidad del proceso:** La tecnología PIM permite un buen control del proceso de fabricación, una gran flexibilidad y una alta capacidad de automatización, características que permiten que sea una tecnología de gran interés para los productores. Normalmente, esta técnica se asocia con grandes volúmenes de producción (que en algunos casos llegan a ser de 100.000 unidades por día), aunque para algunos tipos de componentes de alto valor añadido y una alta complejidad geométrica es rentable para producciones mucho más pequeñas, inferiores a 1.000 unidades por año (Figura 3.1.3).

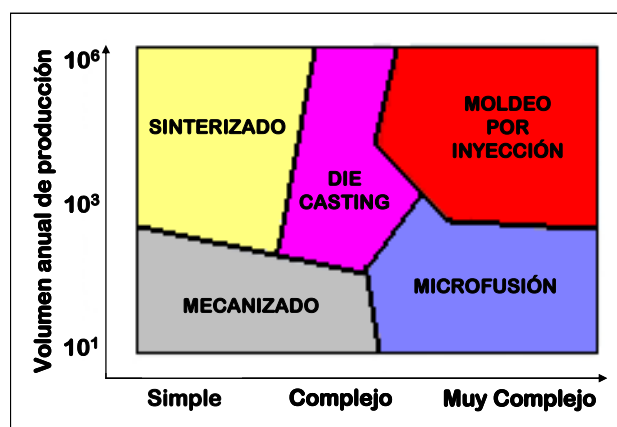


Figura 3.1.3. Técnicas de procesado en función del volumen de producción anual y de la complejidad geométrica de la pieza.

A pesar de todas las ventajas que posee el procesado mediante Moldeo por Inyección de Polvos, esta tecnología posee también limitaciones que impiden su aplicación en determinadas ocasiones. En la Tabla 3.1.1 se recogen las principales características de diseño que debe cumplir una pieza que se desea fabricar mediante moldeo por inyección de polvos.

Tabla 3.1.1. Características de diseño típicas para el procesado PIM (cortesía de mimtech-ALFA Metal Injection Moulding Technologies, Eibar (España)).

ATRIBUTO	TÍPICO	MÁXIMO	MÍNIMO
Espesor de pared	3-9 mm.	25 mm.	0,3 mm.
Variación de espesor	x 1,5	x 5	-
Dimensión máxima	-	150 mm.	-
Dimensión mínima	-	-	0,2 mm.
Peso	5-20 gr.	120 gr.	0,05 gr.
Diámetro de agujeros	5-10	-	0,2 mm.
Rugosidad superficial	8 μ m	20 μ m	4 μ m
Tolerancia general	$\pm 0,5\%$	$\pm 0,3\%$	-
Radio	0,3 mm.	-	0,1 mm.
Angulo de desmoldeo	1°	-	0,5°
Densidad	98,50%	100%	97%
Complejidad geométrica	Media/Alta	Muy Alta	-
Serie Anual	300.000	Millones	5.000

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de procesado no es aplicable a la fabricación de piezas de geometría simple o que posean un eje de simetría axial ya que no es competitivo frente a la técnica de compactación uniaxial.

Del mismo modo, la tecnología PIM también presenta restricciones para la fabricación de componentes de gran tamaño ya que, con el aumento de las dimensiones de la pieza aumenta el precio de los equipos necesarios y el control del proceso se vuelve más difícil, aunque existen aplicaciones que, debido a su alto valor añadido, son factibles mediante PIM [18]. La dificultad en la etapa de eliminación del ligante también aumenta con el espesor del componente, necesitando tiempos más largos y velocidades de eliminación más bajas según aumentan las dimensiones de la pieza. Por lo general, los productos fabricados mediante PIM no presentan dimensiones mayores de 100 mm ni volúmenes totales por encima de los 100 cm³, aunque se han fabricado con éxito piezas de mayor tamaño, como por ejemplo, la pieza encargada de alojar la válvula de mariposa en motores a reacción de aviones que fabrica Honeywell Internacional Inc. con un peso de aproximadamente 2 Kg [18]. Otro de los factores clave que limita la fabricación de componentes de gran tamaño es el alto precio del polvo fino utilizado normalmente en PIM ya que, en estos casos, el precio del polvo se convierte en la partida más cara del proceso de producción.

En los últimos tiempos, se está realizando un gran esfuerzo para buscar métodos competitivos capaces de disminuir el precio del polvo ya sea reduciendo su coste de producción o intentando optimizar la producción con polvos más gruesos o de diferentes geometrías, más baratos que el polvo esférico de tamaño de partícula menor de 20 μm que es empleado normalmente en PIM.

3.1.2 REVISIÓN HISTÓRICA

En la actualidad, el moldeo por inyección de polvos es una de las múltiples rutas de procesado existentes para fabricar componentes con la forma próxima a la final deseada (conocidas como tecnologías “near net shape”), pudiéndose aplicar a la mayoría de los materiales ingenieriles que existen. Como resultado de esta gran diversidad han ido apareciendo diferentes variantes dependiendo del tipo de material fabricado denominándose CIM al moldeo por inyección de polvos cerámicos, CCIM en el caso de los carburos cementados, HMIM para los denominados “materiales duros” y MIM cuando el polvo utilizado es metálico. A pesar de esta gran diversidad, todos los procesos son muy similares y sólo se diferencian en lo que concierne a la naturaleza química del polvo y a las temperaturas de sinterización utilizadas.

La primera aplicación conocida de la tecnología PIM fue la fabricación de bujías cerámicas en los años treinta (la patente data del año 1938) [19], apareciendo como resultado del desarrollo en los años veinte del moldeo por inyección de plásticos. Los años que vinieron a continuación no trajeron un desarrollo notable debido a la falta de conocimiento que existía sobre esta novedosa técnica y al limitado desarrollo de la maquinaria existente. Aunque en los últimos compases de los años cincuenta algunas empresas ya fabricaban algunos componentes a partir de carburos metálicos o materiales cerámicos con volúmenes de producción pequeños, hubo que esperar hasta el año 1979, en el que fueron otorgados dos premios de diseño a productos obtenidos por PIM, para que esta tecnología se afanzara industrialmente y comenzara su verdadero desarrollo. Este hecho se debió en gran medida al esfuerzo realizado durante toda la década para desarrollar componentes para motores térmicos y para la industria aeroespacial fabricados a partir de carburos y nitruros de silicio, lo que permitió establecer las bases científicas que condujeron a su posterior desarrollo.

A partir de esta época, la vertiente del PIM que utiliza polvos metálicos (MIM) empieza a atraer una mayor atención y comienzan a aparecer numerosas patentes en las que se modifican la composición de los ligantes y las formas de eliminarlos y que son la base de la mayoría de los procesos industriales que existen en la actualidad. A pesar de ello, la gran carencia científica unida a la falta de la infraestructura y las técnicas de marketing adecuadas provocaron que muchas aplicaciones, bastante prometedoras a priori, no tuvieran el éxito comercial esperado y muchas de las primeras empresas dedicadas al

PIM fueron vendidas o reformadas. Fue a finales de los ochenta cuando, por fin, la producción de piezas a gran escala se desarrollo con éxito para muchas aplicaciones.

Algunos ejemplos de ello son los “brackets” para ortodoncia, las piezas de relojería, los componentes para armas de fuego, máquinas de oficina y herramientas de corte que aun hoy siguen fabricándose mediante esta tecnología de manera rentable, así como numerosas aplicaciones más recientes dentro de los sectores de la electrónica, componentes médicos, automoción y telefonía móvil.

Desde el punto de vista económico, el desarrollo experimentado por esta tecnología en los últimos 20 años ha sido muy relevante. En la década de los ochenta la velocidad de crecimiento fue elevadísima alcanzando un incremento del 50% por año, de modo que cada 21 semanas aproximadamente se doblaban las ventas. De este modo se pasó de 10 millones de dólares de facturación y 300 empleos en 1986 a 30 millones en 1988 y a 50 millones en 1989. El aumento de las ventas ha continuado a un buen ritmo durante la pasada década hasta alcanzar un valor de casi 1.100 millones de dólares en el año 2007 (Figura 3.1.4) con un total de aproximadamente 1.200 empresas y 6.200 empleados en el sector. Al representar las ventas anuales en escala logarítmica se puede observar que el crecimiento se ha ralentizado con el tiempo aunque la extrapolación de los datos muestra que para el año 2010 las ventas mundiales anuales se situarán cerca de los 2.000 millones de dólares [20].

A pesar del gran crecimiento experimentado, la industria actual es relativamente pequeña y todavía es necesario realizar un gran esfuerzo en tareas de carácter técnico como la creación de patrones de calidad, la formación de personal, la cualificación tanto de vendedores como de suministradores y la adaptación de equipos a necesidades particulares de proceso. Además, éstas deben ir acompañadas de un proceso de difusión que permita dar a conocer la tecnología destacando sus ventajas frente a sus competidoras [21].

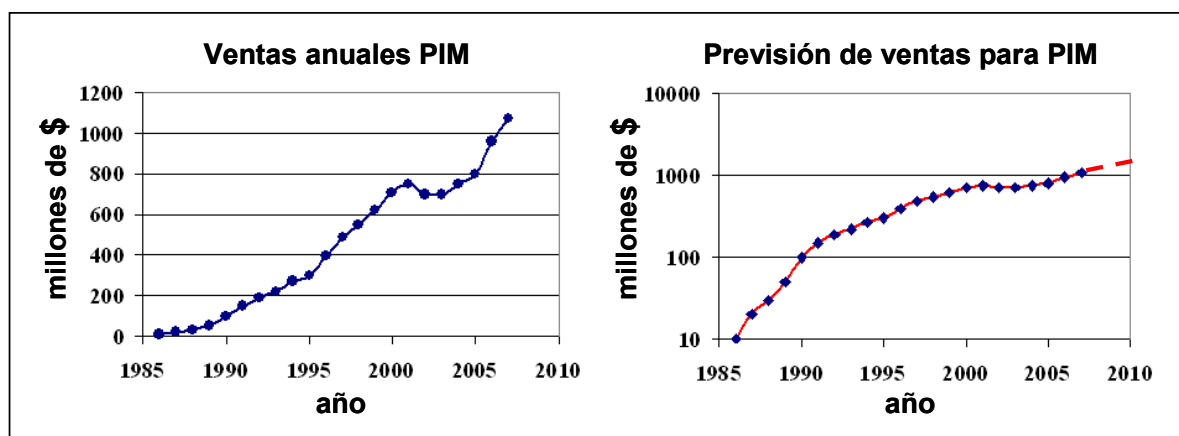


Figura 3.1.4. Crecimiento real y esperado de las ventas globales en la industria PIM [20].

3.1.3 ETAPAS DEL PROCESO

Como ya se ha comentado, el proceso de fabricación mediante moldeo por inyección de polvos puede dividirse en cuatro etapas básicas que son independientes entre sí aunque a veces, como en el caso de la eliminación del ligante y sinterización, pueden realizarse consecutivamente englobándolas en una misma etapa. A pesar de ello, el éxito de cada etapa está condicionado al buen hacer de las tres restantes. Por ejemplo, es imposible realizar una buena inyección del material si el “feedstock” no ha sido desarrollado teniendo en cuenta que debe presentar unas propiedades reológicas adecuadas para tal fin. Si la inyección del material no es correcta las piezas en verde no tendrán la morfología requerida o presentarán variaciones de densidad que conducen a la aparición de defectos o grietas durante el desarrollo de las siguientes etapas. La eliminación del sistema ligante debe realizarse de forma correcta y dejar la menor cantidad de residuos en las piezas ya que la existencia de elementos contaminantes modifica por regla general las temperaturas de sinterización en gran medida. Este cambio en la composición química de los componentes puede conducir además a la aparición de nuevas fases en la microestructura con el consiguiente deterioro de las propiedades finales de los componentes.

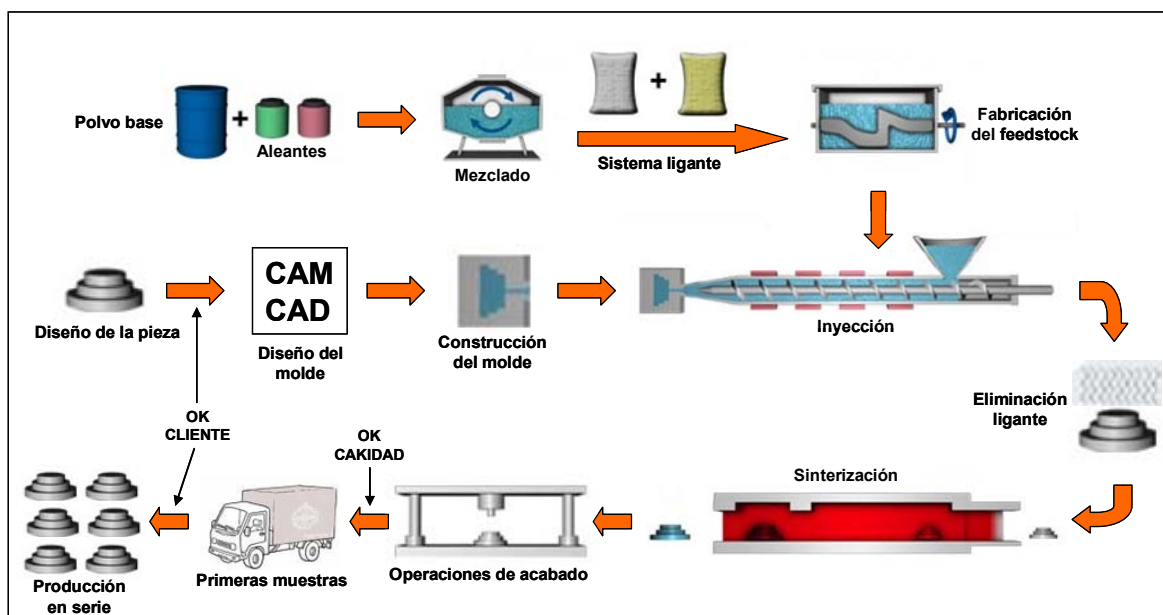


Figura 3.1.5. Diagrama del proceso de producción mediante PIM.

Debido a esta interconexión, todas las etapas deben ser optimizadas teniendo en cuenta las necesidades que el resto de ellas nos plantean, siendo necesario buscar en muchas ocasiones una solución de compromiso. La Figura 3.1.5 muestra un diagrama esquemático en el que aparecen todas las etapas que componen el procesado PIM. Como se puede apreciar en el dibujo, a parte de las cuatro etapas principales que

componen el proceso, existen también algunas etapas secundarias que suelen aparecer con frecuencia en el sistema de producción como son la fabricación del molde y las operaciones de acabado necesarias para obtener el producto final.

Cada una de las etapas que constituyen el procesado PIM son descritas con más detalle a continuación teniendo en cuenta los fundamentos de cada una de ellas:

3.1.3.1 FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”

Como se ha explicado anteriormente la palabra “feedstock” hace referencia a la mezcla formada por el polvo, el ligante y, en algunos casos, los aditivos que constituyen la carga con la que se alimentará la máquina de moldeo por inyección en la siguiente etapa para fabricar las piezas en verde. Es muy importante que dicha mezcla posea unas propiedades reológicas adecuadas que permitan su inyección en el molde sin generar problemas como la aparición de defectos en las piezas o el deterioro del utillaje por una fricción elevada. Además, es importante conseguir una alta homogeneidad en la mezcla que nos asegure un buen control de las dimensiones finales tras la contracción que experimentan las piezas en la etapa de sinterización. De este modo, la fabricación del “feedstock” implica la elección del polvo y del sistema ligante más convenientes, el mezclado de dichos componentes en las proporciones adecuadas y la evaluación de sus propiedades reológicas para determinar su procesabilidad.

A) Elección del polvo

Las características del polvo tienen una gran importancia en el procesado por PIM. De todas ellas, el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula, la densidad de empaquetamiento y la morfología de las partículas son especialmente importantes y condicionan el éxito o el fracaso del proceso. Normalmente, en esta tecnología se utilizan polvos con morfología equiaxial o esférica y con un tamaño menor a 20 μm , ya que los polvos con estas características han mostrado un comportamiento aceptable en la mayoría de los casos [2]. Como podemos observar el tamaño de partícula del polvo utilizado en PIM es menor que el que se utiliza en otras rutas pulvimetalúrgicas como el prensado uniaxial o isostático. El motivo es que este tamaño permite rellenar el molde correctamente obteniéndose un número menor de defectos durante el moldeo y una mejor retención de la forma del molde [22]. Por otro lado, y como se comentará más adelante, el tamaño de partícula es la fuerza conductora de la sinterización por lo que el uso de este polvo tan fino permite obtener mayores densificaciones y, por tanto, mejores propiedades en el producto final [23]. En la actualidad, existen bastantes métodos de fabricación capaces de producir polvos con tamaños de partícula de este orden. El método de fabricación utilizado va a determinar la forma de partícula del polvo pudiéndose elegir entre morfologías esféricas, redondeadas, irregulares, fibrosas, formas de aguja y poligonales teniendo en cuenta que a mayor diferencia de la morfología respecto de la

esfericidad, mayor va a ser la viscosidad de la mezcla [24]. Las dos tecnologías más utilizadas son la atomización en gas y en agua, que producen partículas esféricas e irregulares respectivamente [25]. Por otro lado, las partículas esféricas o ligeramente alongadas (como un balón de rugby) permiten un mejor flujo durante el moldeo [26] y conducen a mayores densidades de empaquetamiento, lo que hace posible aumentar la carga de polvo en el “feedstock”, con la consiguiente reducción en la contracción de las piezas durante la sinterización. Los polvos de morfología irregular presentan una mayor fricción entre partículas, por lo que mantienen mucho mejor la forma del componente durante las etapas de eliminación del ligante y sinterización [27], conduciendo a una menor variabilidad dimensional al final del proceso [28]. Esta morfología presenta peores características de empaquetamiento y flujo por lo que su uso conlleva un aumento de la viscosidad de las mezclas polvo-ligante que puede dificultar la etapa de moldeo [29]. A pesar de ello, la morfología irregular no tiene una marcada influencia sobre el desarrollo de la sinterización pudiéndose obtener densificaciones similares a las obtenidas con polvos esféricos [30,31,32]. Este hecho, sumado a la gran reducción de coste que presenta su uso frente a la utilización de polvos atomizados en gas, hace de este polvo una alternativa bastante atractiva para la tecnología PIM ya que su empleo puede atraer nuevas aplicaciones que hasta el momento no son rentables [33].

Por último, cabe destacar, como tercer factor que influye sobre la densidad de empaquetamiento del polvo, la distribución de tamaños de partícula (Figura 3.1.6). Distribuciones anchas compuestas por partículas de tamaños muy distintos permite que las partículas pequeñas se sitúen en los huecos que dejan las grandes rellenando el espacio de una manera mucho más eficaz consiguiendo alcanzar densidades de empaquetamiento más elevadas [34,35]. Además, se ha comprobado que este tipo de distribuciones presentan también una mejor densificación durante la sinterización [36,37]. El uso de distribuciones bimodales usando tamaños de polvo complementarios también consigue mejorar el empaquetamiento y, por tanto, permite realizar un mejor control dimensional [38,39,40]. Este hecho puede observarse en la Figura 3.1.6, donde se muestra la viscosidad relativa en función de la carga de polvo en volumen de mezclas polvo-ligante formadas por partículas esféricas de tipo monomodal y bimodal, para un contenido del 25% de partículas finas. Por el contrario, el uso de distribuciones trimodales no conducen a densidades de empaquetamiento tan altas como las distribuciones bimodales [41].

La Tabla 3.1.2 muestra las ventajas y desventajas que presenta la utilización de polvos con unas características determinadas dentro de la tecnología PIM. Como se ha podido apreciar, la densidad de empaquetamiento viene determinada por el tamaño, la forma y la distribución de tamaños de partícula. El empaquetamiento suele estar comprendido entre el 30% y el 80% del valor de densidad teórico siendo típico un valor del 60%.

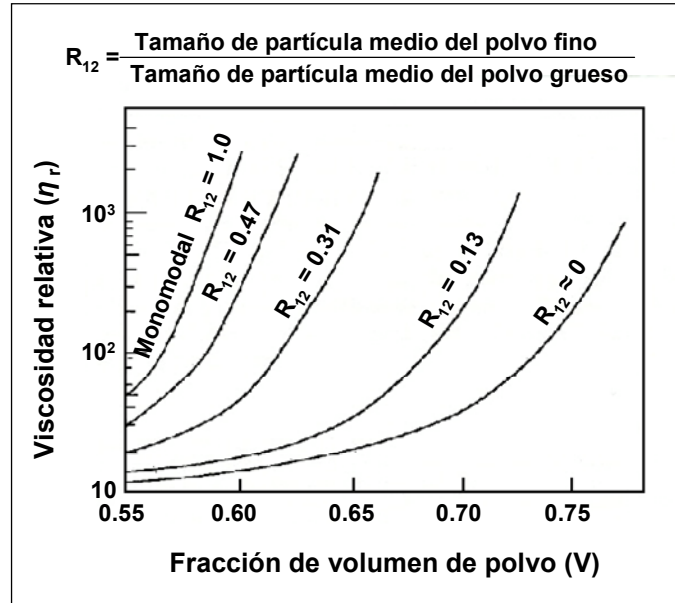


Figura 3.1.6. Viscosidad relativa en función del porcentaje en volumen de esferas sólidas en suspensiones monomodales y bimodales, para un contenido del 25% de partículas finas [40].

Tabla 3.1.2. Ventajas y desventajas en función de las características del polvo.

	Ventajas	Desventajas
Tamaño de partícula pequeño	Sinterización más rápida Menos defectos de moldeo Buena retención de forma	Eliminación del ligante más lenta Coste más elevado Mayor contaminación Mayor contracción durante la sinterización Viscosidad más elevada Mayor aglomeración
Forma esférica	Mayor densidad de empaquetamiento Menor viscosidad Mejor flujo	Menor resistencia Derrumbamientos durante la eliminación Coste más elevado
Distribución ancha	Mayor densidad de empaquetamiento Menor contracción durante la sinterización	Problemas de calidad Microestructura no homogénea Eliminación del ligante más lenta Más propenso a segregación por tamaños

Para poder determinar la densidad de empaquetamiento de un polvo existen dos herramientas, la medida de la densidad aparente y de la densidad del polvo vibrado. La densidad aparente es la densidad de un polvo que ha sido vertido en un recipiente de volumen conocido en unas condiciones específicas de ensayo a través de un embudo con un orificio normalizado. Este indicador proporciona información sobre cómo fluye y cómo se empaqueta un polvo. La densidad del polvo vibrado es la densidad más alta que puede alcanzar un polvo y se obtiene sometiendo al polvo a vibración hasta que el volumen que ocupa el polvo se mantiene constante, lo que indica que el polvo ya no puede empaquetarse más. Está directamente relacionada con la carga de polvo crítica que puede contener un “feedstock” [42]. Siempre y cuando sea posible, el polvo se selecciona para obtener una alta densidad de empaquetamiento aunque esto pueda requerir un

ajuste de la distribución de tamaños o de la morfología de las partículas. Debido a esto, es aconsejable buscar un buen compromiso entre polvos con morfología esférica e irregular y diferentes tamaños de partícula que maximicen los beneficios de cada tipo de polvo.

Para finalizar, se resumen cuales son las características ideales que sería conveniente que presente un polvo para PIM intentando tener en cuenta los requerimientos de todas las etapas del proceso [43]:

- Tamaño de partícula entre 0.5 y 20 μm con un tamaño medio (D_{50}) entre 4 y 8 μm
- Distribución de tamaño de partícula muy ancho (evitar tener una franja muy estrecha)
- Densidad de polvo vibrado por encima del 50% de la teórica
- Ángulo de reposo mayor de 50°
- Mínima segregación sin aglomeraciones
- Forma esférica o esferoidal y equiaxial
- Partículas densas, libres de poros
- Superficie limpia para una mejor interacción con el ligante
- Bajos riesgos de explosión y toxicidad

B) Elección del ligante

El sistema ligante es el componente encargado de dar la fluidez necesaria al “feedstock” para que pueda ser introducido en el molde en la etapa de inyección. Por ello, el ligante puede ser considerado un vehículo temporal que permite moldear el polvo con la forma final deseada y mantiene sus partículas juntas hasta la etapa de sinterización, en la que éstas se unen para formar un material denso. Para cumplir su función de una manera satisfactoria, el sistema ligante debe tener unas características que faciliten su mezclado con el polvo, su posterior moldeo y por último una fácil eliminación una vez cumplida su misión. Según esto, las características ideales que debe presentar un ligante hacen referencia a cuatro aspectos fundamentales:

• **Buenas propiedades de flujo.** Ya que la principal misión del ligante es permitir un correcto moldeo del “feedstock”, uno de los requisitos más importantes que debe cumplir es proporcionarle buenas características de flujo. Para ello, su viscosidad debe ser baja [44] (entre 10 y 100 Pa·s a una velocidad de cizalla de 1.000s^{-1}) a la temperatura de moldeo, permitiendo añadir la mayor cantidad posible de polvo a la mezcla teniendo en cuenta que, la incorporación de éste provoca un aumento considerable de viscosidad. La viscosidad del ligante debe variar poco durante la inyección pero debe cambiar rápidamente durante el enfriamiento de modo que las piezas obtenidas adquieran la

resistencia y rigidez suficiente para mantener la forma inmediatamente después de la apertura del molde. Por último, es preferible que las moléculas del ligante presenten cadenas cortas para impedir que se produzcan fenómenos de orientación preferencial durante el flujo.

- **Buena interacción con el polvo.** Con el fin de obtener una viscosidad lo más baja posible y que la carga óptima de polvo en el “feedstock” pueda ser incrementada, debe existir una buena interacción polvo-ligante. Para ello, a parte de presentar un ángulo de contacto bajo (alta mojabilidad) y una buena adherencia al polvo, el sistema ligante debe ser seleccionado de tal manera que no pueda reaccionar químicamente con éste. Por esta razón y como se verá más adelante, es muy común incorporar algún componente dentro de la formulación del ligante como son algunos agentes surfactantes que actúan sobre la superficie del polvo modificando su mojabilidad y disminuyendo la viscosidad de la mezcla. Además, los componentes del sistema ligante deben ser estables térmicamente durante las etapas de mezclado y moldeo en las que se trabaja a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del componente que presenta un punto de fusión más elevado sin que se produzca la degradación térmica de ninguno de ellos.

- **Facilidad de eliminación.** Una vez que el “feedstock” ha sido moldeado con la forma deseada, el ligante ha cumplido su cometido y debe ser eliminado totalmente para no interferir durante la etapa de sinterización. Los sistemas ligante utilizados suelen ser sistemas multicomponente que permiten una extracción o eliminación progresiva y en muchos casos selectiva de los constituyentes del ligante haciendo el proceso de eliminación mucho más gradual. Esto permite evitar en gran medida la formación de defectos causados por una fusión masiva del ligante en un estrecho intervalo de temperaturas sin que el polvo tenga suficiente tiempo para acomodarse. Otro factor a tener en cuenta es la temperatura de descomposición de los componentes del ligante. Ésta debe ser superior a las temperaturas de mezclado y moldeo para evitar la aparición de defectos por la formación de compuestos de degradación gaseosos durante la inyección, pero siempre debe ser inferior a la de sinterización. A parte, es preferible que los productos de descomposición o degradación que se producen durante la etapa de eliminación no sean tóxicos, corrosivos o presenten peligrosidad de algún tipo. El contenido de residuos y cenizas procedentes del ligante debe ser lo más bajo posible para evitar una posible interacción durante la sinterización o la contaminación de los componentes habiéndose producido su total eliminación cuando el polvo alcanza rigidez estructural.

- **Facilidad de procesado.** El ligante debe presentar también algunas características deseables desde el punto de vista del procesado del material, como por ejemplo presentar un bajo coste y una alta disponibilidad. Además, su suministro debe ser

accesible y continuo y los distintos componentes deben presentar poca variabilidad y no deben reaccionar con el medio, manteniendo una larga vida durante su almacenamiento. Desde el punto de vista medioambiental, es conveniente que sean reciclables y que permitan su utilización en numerosas ocasiones sin producir elementos nocivos para el medio. Entre las características beneficiosas para el proceso se pueden destacar, por ejemplo, la presencia de alta lubricidad, resistencia, rigidez, conductividad térmica y un bajo coeficiente de expansión. Para abaratar su eliminación y disminuir la peligrosidad del proceso es aconsejable utilizar componentes solubles en disolventes comunes que no presenten riesgos para la salud como, por ejemplo, el agua.

En la elección del sistema ligante existe una gran gama de posibilidades aunque en todos los casos debe escogerse de modo que se reduzcan al máximo los defectos durante la etapa de moldeo y presente una eliminación lo más rápida posible. Normalmente, los ligantes utilizados son sistemas multicomponente que maximizan las prestaciones y permiten una degradación escalonada [45].

Industrialmente, lo más normal es que el ligante esté formado por tres componentes. El constituyente principal es un polímero que proporciona a las piezas la rigidez necesaria durante el proceso y evita que se produzcan pérdidas de forma de los componentes en verde. Este polímero es el que presenta una mayor influencia en las propiedades reológicas del sistema ligante. Normalmente presenta, una viscosidad elevada por lo que el uso de este componente de forma aislada no es viable. Debido a esto, es necesario utilizar otro u otros componentes modificadores de la viscosidad que permiten aumentar la fluidez considerablemente haciendo la mezcla polvo-ligante mucho más moldeable. Estos polímeros secundarios de menor viscosidad suelen extraerse con facilidad en la primera parte de la eliminación utilizando un disolvente adecuado. Por último, los sistemas ligantes siempre suelen incorporar un agente surfactante que mejora la interacción polvo-ligante. Este tipo de constituyentes entre los que se encuentran los estearatos [46,47,48], silanos [49], titanatos [50,51] y fosfatos mejoran mucho la interacción entre la superficie del polvo y el ligante consiguiéndose reducir en gran medida la viscosidad [52], lo que permite aumentar la cantidad de polvo que puede ser introducida en la mezcla.

Una clasificación general de los sistemas ligante más utilizados en la tecnología PIM hace una diferenciación entre cinco tipos principales [2], los cuales se muestran a continuación:

- **Ligantes termoplásticos.** Son los que se utilizan con una mayor frecuencia en la industria. Este tipo de polímeros funden cuando se aumenta la temperatura y se vuelven sólidos cuando ésta disminuye de nuevo. De este modo, las piezas en verde defectuosas y el material que rellena el bebedero durante la inyección pueden ser transformados de nuevo en “feedstock” que es reutilizado para fabricar nuevas piezas. Esta capacidad de reciclaje permite reducir al máximo las pérdidas de material durante el proceso y constituye

un gran ahorro de materias primas. Los más comunes son el polietileno [53], polipropileno [54], polimetilmetacrilato [55], poliacetales [56] y ceras [57]. Algunos polímeros de este tipo como el PVA (acetato de polivinilo) [58] y el PEG (polietilenglicol) [59] son solubles en agua por lo que su eliminación puede realizarse de manera sencilla evitando el uso de disolventes orgánicos. Como se ha comentado anteriormente se suelen utilizar de forma conjunta mezclando componentes con distintas viscosidades para conseguir que el sistema ligante resultante presente una mejor procesabilidad.

- **Ligantes termoestables.** Son mucho menos utilizados que los anteriores porque una vez que adquieren rigidez pierden la capacidad de ser moldeados de nuevo. En este caso, la aparición de enlaces cruzados entre las moléculas de los polímeros por efecto del curado provoca que el proceso sea irreversible, con lo que se pierde la oportunidad de reutilizar el material para moldearlo de nuevo. Además, las reacciones termoestables son generalmente lentas por lo que se incrementa el tiempo necesario para moldear una pieza y la adición de agentes de curado a las mezclas a menudo provoca la aparición de problemas durante el proceso de mezcla. La ventaja que presenta el uso de este tipo de polímeros es, en los casos que es necesario, la obtención de piezas en verde con una resistencia y rigidez mucho más elevada. Algunos ejemplos de polímeros termoestables utilizados como ligante son el EVA (etil vinil acetato) [60], los poliésteres [61], poliuretanos, epoxies y resinas [62,63,64]. Al igual que en el caso anterior existen algunos tipos de sistemas ligantes que pueden ser eliminados utilizando agua como disolvente [65].

- **Ligantes basados en agua.** Se basan en mezclas de agua con otros componentes como ceras y plásticos cuya misión es aumentar el rango de temperaturas de eliminación del ligante. Este tipo de ligantes se utiliza en estado de congelación y su eliminación se suele realizar mediante sublimación.

- **Geles.** Este tipo de ligantes interactúan con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno formando una red tridimensional. La reacción de gelificación implica la formación de una gran macromolécula que se extiende a través de todo el componente. Estos ligantes están formados por determinados tipos de ceras, ácidos poliamino y polisacáridos como la celulosa y el ágar [66].

- **Sistemas inorgánicos.** Basados en soluciones de sales inorgánicas capaces de producir estructuras inorgánicas tridimensionales de tipo vítreo. Este tipo de estructuras son muy resistentes y pueden ser manejadas sin temor a la rotura o pérdida de forma. Su eliminación se realiza normalmente mediante sublimación de manera rápida y sencilla. El inconveniente es que suelen producir contaminación porque suele ser difícil eliminar los componentes inorgánicos por completo. Algunos ejemplos son el silicato sódico o etílico [67].

C) Mezclado de los componentes

Una vez que se ha seleccionado el polvo que se quiere utilizar y se ha elegido el ligante más conveniente para procesarlo, comienza la fabricación del “feedstock” mediante el mezclado del polvo, del ligante y de los aditivos necesarios. Esta mezcla aparece normalmente en forma de “pellets” y se utiliza en la siguiente etapa para alimentar la máquina de inyección y fabricar las piezas en verde. El “feedstock” puede ser comprado a un suministrador externo de modo que se evite todo lo que concierne a su fabricación, pasando directamente a la siguiente etapa de moldeo por inyección. Desde el punto de vista económico, un consumo de una cantidad de “feedstock” por encima de los 1.000 kg al mes hace que la inversión de capital en la maquinaria e instalaciones necesarias para fabricarlo sea rentable [68].

Una de las características más importantes que un “feedstock” debe presentar es su facilidad de moldeo, la que determina que las piezas obtenidas estén libres de defectos y la etapa de inyección no presente problemas. A su vez, el “feedstock” debe ser lo suficientemente homogéneo como para permitir un buen control de las dimensiones finales de las piezas, experimentando durante la sinterización una contracción totalmente predecible a una temperatura determinada [69].

El factor más importante a controlar durante la fabricación del “feedstock” es la relación entre polvo y ligante que debe contener la mezcla para su correcto procesado. La cantidad necesaria de ligante dependerá de la capacidad de empaquetamiento del polvo utilizado ya que es necesario rellenar todo el espacio entre partículas de modo que la viscosidad de la mezcla presente un valor aceptable. Como se comentó anteriormente, dicho empaquetamiento es a su vez función del tamaño, forma y distribución de tamaños de partícula del polvo utilizado. La Figura 3.1.7 muestra la evolución de la densidad de la mezcla polvo-ligante en función de la fracción en volumen de polvo adicionado. El punto de partida se supone que es la densidad del sistema ligante. Al empezar a añadir polvo, ambos componentes empiezan a mezclarse y la densidad de la mezcla se ve incrementada. Según se va añadiendo más polvo la densidad aumenta hasta que llega a un valor máximo a partir del cual la densidad empieza a disminuir sensiblemente debido a la aparición de huecos entre las partículas de polvo provocados por la falta de ligante. Este máximo de densidad se denomina carga sólida crítica y se corresponde con la composición que permite el mayor empaquetamiento de polvo sin presión externa de modo que todo el espacio entre las partículas de polvo se encuentra ocupado por el ligante [70]. La densidad correspondiente a una fracción del 100% en volumen de polvo puede equipararse a la densidad del polvo vibrado en la que el polvo presenta el máximo empaquetamiento pero el espacio entre las partículas de polvo se encuentra vacío.

Para contenidos de polvo por debajo de la carga sólida crítica, el exceso de ligante existente disminuye la viscosidad de la mezcla mejorando sus propiedades reológicas

pero puede producir problemas durante la etapa de eliminación del ligante por no existir suficiente contacto entre las partículas de polvo conduciendo a la aparición de defectos sobre las piezas. Por el contrario, una vez sobrepasada la carga sólida crítica, la cantidad insuficiente de ligante provoca un acusado aumento de la viscosidad y un atrapamiento de burbujas de aire en la mezcla que dificultan su procesado. Además, las cavidades que aparecen entre las partículas provocan la aparición de grietas durante la etapa de eliminación del ligante por lo que el uso de fracciones de polvo por encima de la carga crítica es totalmente inaceptable. Para evitar todos los problemas mencionados anteriormente producidos por un exceso o un defecto de ligante en la mezcla, es necesario encontrar los contenidos de polvo y ligante más adecuados para llevar a cabo el proceso. De este modo, la cantidad de polvo óptima que debe contener un “feedstock” para su utilización en PIM se denomina comúnmente “carga sólida óptima”.

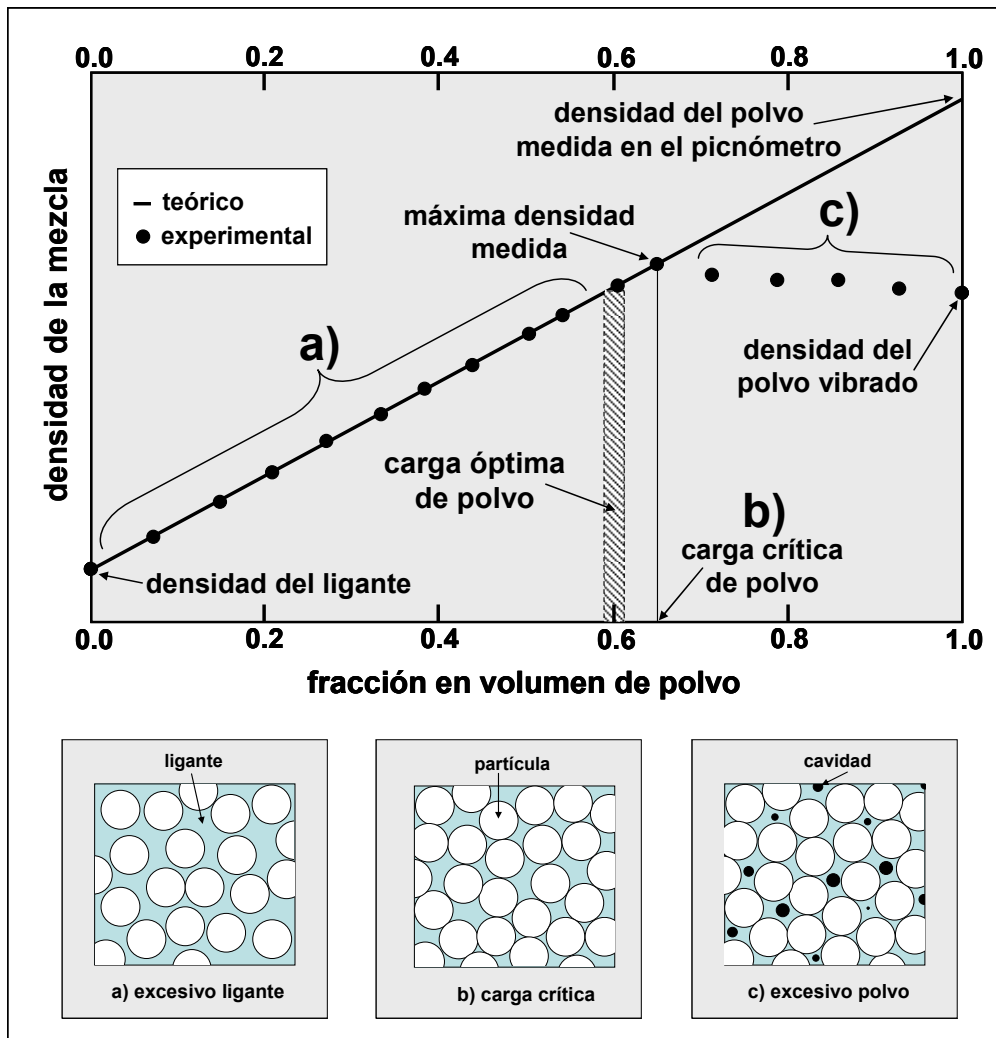


Figura 3.1.7. Evolución de la densidad de la mezcla polvo-ligante en función de la fracción en volumen de polvo adicionado y las tres posibles situaciones que se pueden dar: a) exceso de ligante; b) carga crítica; c) exceso de polvo.

La carga sólida óptima proporciona, por tanto, una viscosidad lo suficientemente baja para que la mezcla sea moldeada, pero exhibe un buen contacto entre las partículas del polvo que asegura que las piezas producidas van a ser capaces de mantener la forma durante todo el proceso y, en especial, durante la etapa de eliminación del ligante. Para muchos autores, esta carga óptima se corresponde con una fracción de polvo ligeramente inferior a la carga sólida crítica y se encuentra en el rango entre un 3% y un 5% en volumen por debajo de ésta.

La determinación de la carga sólida crítica para evaluar cuál es la cantidad óptima de polvo que debe contener la mezcla polvo-ligante a producir es, por tanto, la tarea más importante en la fabricación del “feedstock” y una de las más importantes dentro del procesado PIM, ya que de esta elección dependerá en gran medida el éxito de todo el proceso.

La evaluación de este parámetro se puede llevar a cabo de diversas formas:

1) Medidas de densidad. Para la fracción de polvo correspondiente a la carga sólida crítica existe un máximo de densidad en la mezcla polvo-ligante (Figura 3.1.7). De este modo, observando cómo evoluciona la densidad en función de la carga de polvo que contienen distintas mezclas polvo-ligante es posible encontrar el punto donde la densidad empieza a disminuir debido a la pérdida de homogeneidad que experimenta el material como consecuencia de la formación de burbujas de aire. Dicho punto proporciona la carga de polvo crítica de la mezcla.

2) Medidas de viscosidad. Cuando el contenido de polvo en la mezcla alcanza la composición correspondiente a la carga crítica de polvo, se produce un aumento exponencial de la viscosidad (Figura 3.1.8 izquierda). Las fuerzas capilares mantienen juntas las partículas de polvo evitando la formación de huecos o cavidades entre las partículas incrementándose la fricción hasta el punto en el que la viscosidad se hace tremendamente alta. Las medidas de viscosidad se pueden realizar utilizando un equipo denominado reómetro.

3) Medidas del par de torsión (torque). Otro modo muy útil de determinar la carga sólida crítica es medir el par de torsión (torque) durante el proceso de mezclado [71]. Dos hechos son indicativos de que se ha alcanzado la carga crítica. Primero, el par de torsión presenta un incremento más notable y segundo, su medida se vuelve inestable manteniendo un comportamiento errático (Figura 3.1.8 derecha) debido a que la mezcla no consigue homogeneizarse.

Además de las tres opciones más comunes presentadas anteriormente, German [2,42] propone la posibilidad de estimar la carga crítica a partir de la densidad de empaquetamiento del polvo empleado, más concretamente utilizando la densidad del polvo vibrado (“tap density”) para su cálculo.

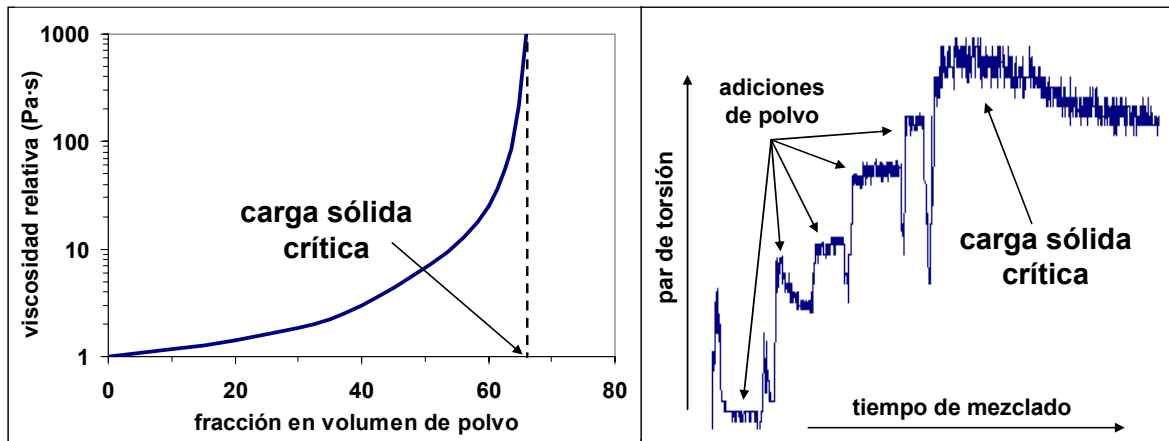


Figura 3.1.8. Determinación de la carga crítica mediante la medida de la viscosidad de la mezcla (izquierda) y mediante el estudio de la evolución del par de torsión de la mezcla (derecha).

A continuación se recogen las características más deseables que debería poseer un “feedstock” para ser procesado mediante PIM:

- **Homogeneidad.** Es necesario que el contenido en polvo y ligante sea constante y no exista porosidad interna ni aglomerados. La falta de homogeneidad conduce a diferencias de densidad en el “feedstock” que pueden ocasionar falta de reproducibilidad entre diferentes piezas y aparición de distorsiones de forma en un mismo componente. La homogeneidad se puede determinar mediante medidas de densidad, viscosidad, par de torsión y pérdida de la fracción en peso del ligante por degradación térmica [72,73]. Un aspecto importantísimo, consecuencia de la homogeneidad, es la contracción que presenta el material durante las etapas de eliminación y sinterización, la cual debe mantenerse constante para conseguir una buena precisión dimensional.
- **Facilidad de moldeo.** A parte de presentar buenas características de flujo para rellenar el molde correctamente, es importante que su viscosidad sea baja y estable durante la inyección pero se incremente en gran medida durante el enfriamiento. Esto último, permite reducir la posible aparición de distorsiones de forma en los componentes debidas a la existencia de tensiones residuales durante el procesado.
- **Alta resistencia.** Una vez moldeado es beneficioso que el “feedstock” tenga una resistencia capaz de mantener la forma del componente, permitiendo su manipulación a través del resto de etapas del procesado PIM.
- **Facilidad de reciclado.** Otro factor a tener en cuenta es la reciclabilidad del “feedstock”. Materiales que pueden ser devueltos de nuevo a la ruta de procesado permiten que el gasto en materias primas se reduzca al máximo. El número de veces que un “feedstock” puede ser utilizado depende del sistema ligante empleado. Una manera de incrementar el uso de material reciclado es mezclar proporciones conocidas de “feedstock” usado y virgen una vez que estas proporciones han sido optimizadas.

- **Estabilidad química.** El “feedstock” no debe reaccionar con el entorno o degradarse durante su almacenamiento manteniendo unas propiedades constantes hasta su utilización.

La preparación del “feedstock” se realiza mezclando los componentes en equipos mezcladores fabricados para tal fin. Los dos tipos de mezcladores más comunes son las extrusoras y los mezcladores internos tipo sigma [2]. La principal diferencia entre ambos es que los primeros trabajan en continuo y se emplean para la fabricación de grandes cantidades de material mientras que los segundos trabajan de manera discontinua y suelen emplearse para la obtención de cantidades más pequeñas, normalmente a escala de laboratorio. Las extrusoras presentan ciertas ventajas respecto de los mezcladores internos, como por ejemplo, su mayor facilidad de limpieza, alta velocidad de producción, tiempos de residencia más bajos y velocidades de cizalla más elevadas, lo que conduce a un mejor mezclado de los componentes [74] (Figura 3.1.9).

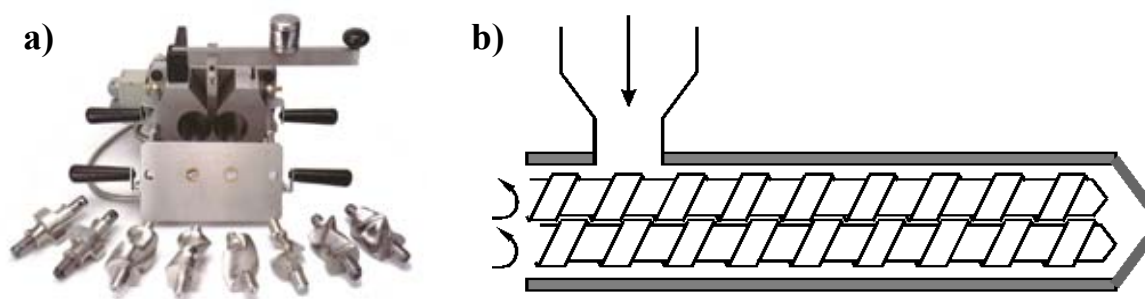


Figura 3.1.9. Equipos mezcladores: a) Mezclador interno; b) Extrusora de doble husillo.

Los tres parámetros que van a definir el proceso de mezclado son la temperatura, el tiempo y la velocidad de giro de los husillos (velocidad de cizalla) y todos ellos deben ser elegidos para adaptar el proceso de mezclado a cada material. Otro factor que también puede influir en el producto obtenido es la secuencia de adición de los componentes durante el proceso de mezcla [71,75]. Hay que tener en cuenta que para condiciones de mezclado distintas, las características reológicas del “feedstock” pueden variar notablemente [76]. La temperatura de mezclado elegida debe ser suficiente para fundir el ligante y que éste se mezcle correctamente con el polvo pero no debe degradar ninguno de sus componentes. A su vez, una temperatura de mezclado demasiado baja provoca un aumento de viscosidad que impide que los gases atrapados durante el mezclado puedan escapar, lo que provoca la formación de burbujas dentro del material reduciendo su homogeneidad [77]. El tiempo de mezcla debe ser suficiente para que se produzca la dispersión del polvo en el ligante provocando un mezclado homogéneo y puede controlarse a través de la medida del par de torsión cuando éste alcanza un valor estable. Tiempos largos de mezcla no son aconsejables ya que la contaminación debida al

desgaste de los husillos aumenta con el tiempo empleado. Por último, al aumentar la velocidad de cizalla se mejora el proceso de mezclado [78]. Aun así, hay que controlar este parámetro ya que por encima de un cierto límite, el sistema ligante puede degradarse como consecuencia de un sobrecalentamiento.

D) Evaluación de las propiedades reológicas

Tanto en la etapa de mezclado como en la etapa de inyección el material es sometido a constantes y en muchos casos intensas deformaciones ya sea para conseguir tener una buena y homogénea dispersión de polvo en el ligante o para obligar al “feedstock” a fluir y rellenar el molde a través del estrecho canal de entrada. La ciencia que se encarga del estudio de la deformación y del flujo de la materia se conoce con el nombre de reología. Esta ciencia va a ser una herramienta muy importante que va a permitir evaluar si una mezcla polvo-ligante tiene las características adecuadas para poder fluir y ser moldeada con éxito o, si por el contrario, no es apta para ser inyectada y deben realizarse cambios en su composición.

Los “feedstocks” utilizados en PIM suelen ser materiales viscoelásticos ya que exhiben tanto comportamiento elástico como viscoso. A baja temperatura el “feedstock” es sólido y presenta un comportamiento elástico de modo que, cuando se le somete a una tensión por debajo de su límite elástico, el material va a recuperar su estado original una vez que la tensión desaparece. Esta característica es relevante durante el enfriamiento de las piezas después de su moldeo ya que, dependiendo de la velocidad de enfriamiento aplicada, es posible que aparezcan tensiones residuales que pueden afectar a la forma final del componente que se desea fabricar.

A elevada temperatura, una vez sobrepasada la T_g del componente principal del sistema ligante, el “feedstock” se encuentra en estado fundido y va a presentar un comportamiento viscoso. Una viscosidad muy elevada va a propiciar que el material tenga dificultades para inyectarse y moldearse, por lo que la elección y la evaluación de esta propiedad son tareas muy importantes. La viscosidad hace referencia a la resistencia a fluir que presentan los fluidos cuando se les aplica una fuerza externa, y se debe a la fricción existente entre las moléculas que componen los materiales en estado líquido o fundido (en el caso de materiales poliméricos se debe al rozamiento entre cadenas). El primero en estudiar esta propiedad fue Isaac Newton quien en 1687 postula la siguiente hipótesis: “La resistencia que aparece como consecuencia de la dificultad que tienen para deslizar las distintas capas de un líquido es proporcional a la velocidad con la que dichas capas del líquido se separan unas de otras”. Este hecho se puede observar gráficamente en el esquema mostrado en la Figura 3.1.10 en el que se muestra dos planos paralelos (para $y=0$ e $y=d$) dentro de un líquido con un mismo área A sometidos a una fuerza F . El plano superior se mueve a una velocidad relativa U y la longitud de las flechas entre los planos son proporcionales a la velocidad local V_x en el líquido.

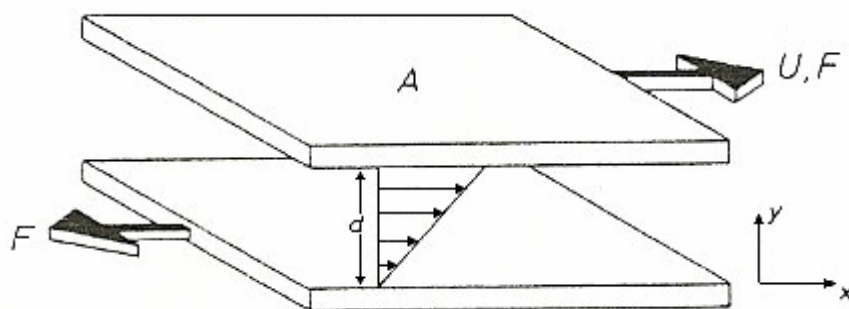


Figura 3.1.10. Esquema que muestra dos planos paralelos de área A dentro de un líquido sometidos a una fuerza F. El plano superior se mueve a una velocidad relativa U y la longitud de las flechas entre los planos son proporcionales a la velocidad local V_x en el líquido.

La fuerza por unidad de área F/A es lo que se conoce con el nombre de tensión o esfuerzo de cizalla (τ) y es proporcional a la velocidad gradiente U/d conocida también por el nombre de velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$). La constante de proporcionalidad es denominada coeficiente de viscosidad (η) o más comúnmente viscosidad del material (Ecuación 1).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 1})$$

El esfuerzo de cizalla viene expresado en Pa, la velocidad de cizalla en s^{-1} y la viscosidad en Pa·s.

Dentro del procesado PIM la viscosidad de los “feedstocks” va a depender fundamentalmente de los siguientes parámetros:

- **Temperatura.** La relación entre la viscosidad y la temperatura es de tipo Arrhenius como se muestra en la Ecuación 2:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde E_a es la energía de activación y R la constante de los gases ideales. Cuando aumenta la temperatura, la viscosidad disminuye debido fundamentalmente a dos razones. Primero, las cadenas que forman las moléculas de los polímeros que constituyen el sistema ligante se encuentran más libres, de modo que el sistema ligante puede fluir con más facilidad. Segundo, el aumento de temperatura provoca una mayor dilatación en el sistema ligante que en el polvo, por lo que existe una mayor cantidad de ligante “libre” o, lo que es lo mismo, la fracción en volumen de ligante aumenta cuando se incrementa la temperatura [80]. A pesar de ello, hay que controlar la temperatura de procesado para no sobrepasar la temperatura de degradación de ningún componente del sistema ligante.

- **Presión.** La viscosidad de los fluidos se incrementa exponencialmente al aplicar una presión isotropa. En el caso concreto de los sistemas poliméricos, la teoría del volumen

libre puede justificar también variaciones de la viscosidad aparente con la presión puesto que según va aumentando ésta el volumen libre disminuye dificultando la movilidad de las macromoléculas, lo que provoca un aumento de la viscosidad. El efecto de la presión es mayor a temperaturas bajas, siendo poco importante por encima de la T_g . En la inyección de polímeros, debido a las altas presiones que pueden alcanzarse durante el moldeo, este factor debe ser tenido en cuenta. En el procesado PIM aproximadamente el 65% en volumen del material inyectado es polvo el cual no se ve afectado por la presión. Por esta razón, la influencia de la presión pierde importancia ya que la variación de la viscosidad asociada no es muy elevada.

• **Tipo de ligante, contenido de polvo y densidad de empaquetamiento.** Dependiendo del sistema ligante utilizado para la fabricación del “feedstock” la viscosidad puede variar notablemente. Incluso eligiendo un mismo componente químico, la viscosidad de la mezcla puede fluctuar en función de características como por ejemplo el peso molecular [81,82]. Como cabe esperar, la viscosidad del “feedstock” aumenta con la adición de polvo siendo el contenido de polvo uno de los factores que más influyen en la viscosidad del “feedstock” y, por lo tanto, en los defectos de moldeo [83]. Esto puede suponer un aumento de viscosidad desde 10 a 10.000 Pa·s por lo que la viscosidad del sistema ligante seleccionado debe ser del orden de 10 Pa·s [2]. Como ya se ha explicado, este aumento de viscosidad no es lineal sino que ésta se eleva de manera considerable cuando se está alcanzando la carga de polvo crítica. Cuando dicha carga crítica es sobrepasada, el material se vuelve demasiado rígido para ser procesado mediante PIM. De este modo, existe una cierta cantidad de ligante inmóvil que se encuentra rellenando el espacio existente entre las partículas de polvo y no interviene en el proceso de flujo. El resto del ligante denominado ligante móvil se encuentra rodeando las partículas y es el que permite el movimiento de éstas y, por tanto, el flujo. Cuando se alcanza la carga sólida crítica, la casi totalidad del ligante es de tipo inmóvil lo que hace aumentar la viscosidad y el flujo del material se ve muy perjudicado.

Los surfactantes son componentes del sistema ligante que interactúan con la superficie del polvo y se sitúan rodeando las partículas de éste. Dicho surfactante junto al exceso de ligante que no se encuentra rodeando el espacio entre partículas, constituyen el ligante móvil por lo que tienen un efecto reductor de la viscosidad acusado ya que permiten deslizar los puntos de contacto de unas partículas de polvo sobre las otras mejorando notablemente el flujo (Figura 3.1.11).

El empaquetamiento del polvo es otro parámetro que influye notablemente sobre la viscosidad de la mezcla. A mayor densidad de empaquetamiento de un polvo, menor es la cantidad de ligante inmóvil que necesita para rellenar los espacios vacíos entre partículas. Por tanto, para una misma carga de polvo, un mejor empaquetamiento conduce a una mayor cantidad de ligante móvil y a una reducción de la viscosidad [84,85]. Un aumento

de la homogeneidad del “feedstock” también conduce a una disminución en su viscosidad [86].

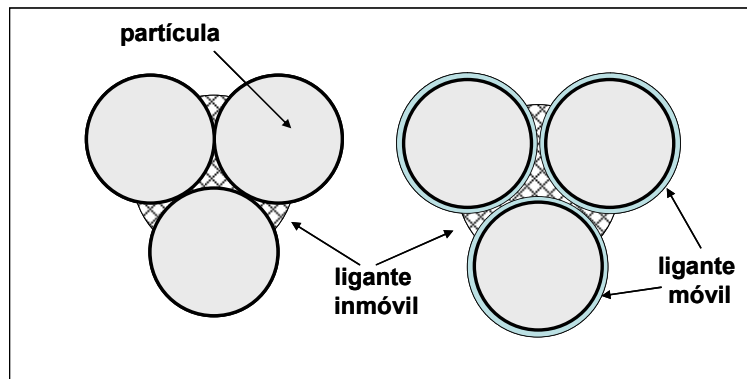


Figura 3.1.11. Representación de las partículas del polvo rodeadas por ligante inmóvil (izquierda) y por ligante móvil e inmóvil (derecha).

- **Velocidad de cizalla.** Durante la etapa de inyección, el “feedstock” se ve sometido a velocidades de cizalla en el rango entre 10^2 y 10^5 s^{-1} . Dentro de este rango, el “feedstock” no debe presentar viscosidades superiores a $1.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, valor a partir del cual empiezan a aparecer problemas relacionados con procesos de inyección deficientes. El material puede exhibir diferentes comportamientos viscosos dependiendo de si la viscosidad es función o no de la velocidad de cizalla. Cuando la viscosidad se mantiene constante cuando se varía la velocidad de cizalla, el esfuerzo de cizalla varía linealmente con dicha velocidad de cizalla. A los materiales que siguen este comportamiento lineal se les conoce con el nombre de fluidos newtonianos. Existen muchos materiales que presentan comportamientos más complejos y no siguen esta linealidad siendo su viscosidad una función de la velocidad de cizalla. De este modo, los fluidos cuya viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla aplicada sobre el material se denominan dilatantes y, si por el contrario la viscosidad disminuye se denominan pseudoplásticos [87]. Algunos sistemas denominados fluidos de Bingham presentan un límite elástico que debe ser sobrepasado por el esfuerzo de cizalla para que el material empiece a fluir. Los distintos comportamientos explicados anteriormente se muestran gráficamente en la Figura 3.1.12.

Desde el punto de vista del moldeo por inyección de polvos es beneficioso que los “feedstocks” presenten un comportamiento pseudoplástico de modo que su viscosidad disminuya cuando se aplican las altas velocidades de deformación que tienen lugar durante la etapa de inyección del material permitiendo un mejor moldeo de los componentes. Por el contrario, el uso de materiales que presenten un comportamiento dilatante provocará un acusado aumento de la viscosidad durante la inyección, lo que puede conducir probablemente a una separación del polvo y del ligante haciendo imposible su procesado.

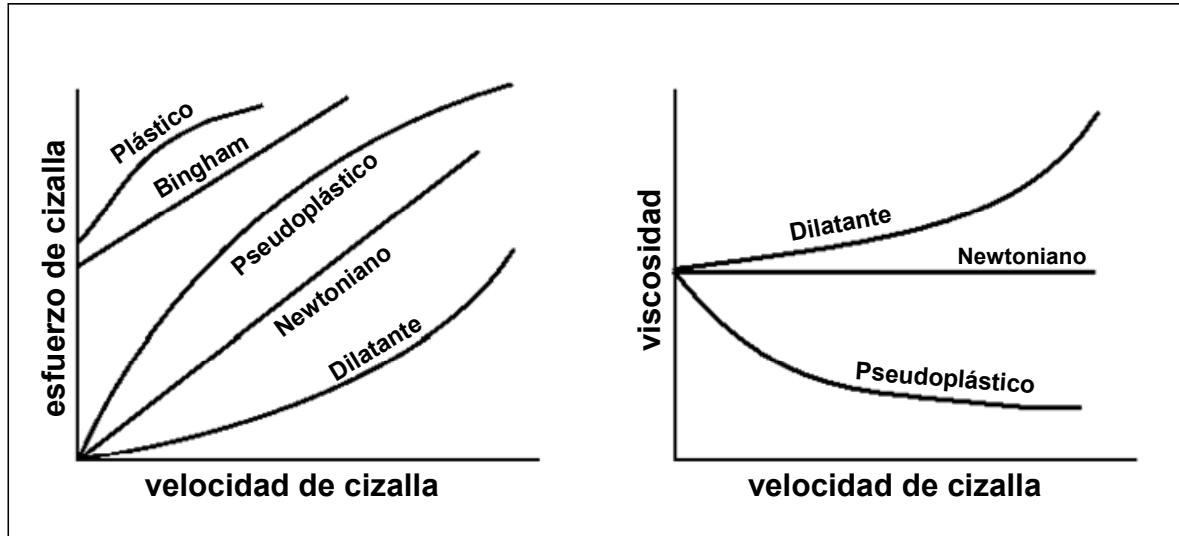


Figura 3.1.12. Distintos comportamientos que pueden presentar los fluidos dependiendo de si su viscosidad es función o no de la velocidad de cizalla.

Existen bastantes modelos que tratan de predecir y explicar el comportamiento pseudoplástico de los materiales. A continuación se muestran algunos de los que se utilizan con mayor frecuencia:

- Modelo de Cross [88].

Describe el flujo de fluidos no newtonianos y viene dado por la Ecuación 3:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \cdot \dot{\gamma})^m \quad (\text{Ec. 3})$$

donde η_0 y η_∞ representan el valor asintótico de la viscosidad a velocidades de cizalla muy bajas y muy altas respectivamente, K es un parámetro constante dado en [s] y “ m ” es una constante adimensional.

- Modelo de Carreau-Yasuda [89]. Al igual que el modelo anterior, la Ecuación 4 intenta describir el comportamiento pseudoplástico de un material con viscosidades asintóticas para velocidades de cizalla muy bajas y muy altas y que no presenta esfuerzo umbral.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = (1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a)^{(n-1)/a} \quad (\text{Ec. 4})$$

El parámetro λ es una constante con unidades de tiempo (similar a K en el modelo de Cross) donde $1/\lambda$ se denomina velocidad de cizalla crítica, e indica el punto en el cual la viscosidad empieza a disminuir. El parámetro “ a ” representa el ancho de la región de transición entre η_0 y la zona intermedia de la curva donde se cumple la ley de potencias que se describe a continuación.

- Modelo de la ley de potencias [90].

Partiendo del modelo de Cross se pueden hacer algunas simplificaciones siempre y cuando el material que es sometido a estudio tiene un marcado carácter pseudoplástico. De este modo, se puede pensar que para velocidades de cizalla muy bajas la viscosidad asintótica tiene un valor muy alto en comparación con la viscosidad del material ($\eta < \eta_0$). Del mismo modo, para velocidades de cizalla muy altas el valor de viscosidad al cual tiende el material se puede considerar insignificante en comparación con la viscosidad del mismo ($\eta > \eta_\infty$). Teniendo esto en cuenta, el modelo quedaría reducido a la siguiente expresión (Ecuación 5):

$$\eta = K_2 \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde el exponente n se denomina índice de la ley de potencias o índice de flujo y K_2 es una constante denominada “consistencia” con unidades $[\text{Pa} \cdot \text{s}^n]$.

Este modelo se suele encontrar también escrito de la forma que muestra la siguiente Ecuación 6 [91]:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 6})$$

En este modelo, el índice de flujo indica la sensibilidad de la viscosidad respecto de los cambios de velocidad de cizalla y está relacionado con el comportamiento viscoso del material [92]. Para valores de $n > 1$ el material presenta comportamiento dilatante, para $n = 1$ comportamiento newtoniano y para $n < 1$ comportamiento pseudoplástico acentuándose dichos comportamientos según n se aleja más de la unidad. Por último cabe destacar que, aunque este modelo se usa extensamente para describir las propiedades de flujo de líquidos mediante análisis teóricos así como en aplicaciones ingenieriles prácticas, su uso debe restringirse a la región intermedia de velocidades de cizalla ya que para valores altos o bajos de la misma no se ajusta adecuadamente a los valores experimentales.

- Modelo de Sisko [93].

Otro modelo importante que se obtiene a partir del modelo de Cross aplicando la aproximación $\eta < \eta_0$ se conoce con el nombre de modelo de Sisko y viene dado por la Ecuación 7:

$$\eta = \eta_\infty + K_2 \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Ec. 7})$$

Este modelo fue propuesto originalmente para explicar el comportamiento viscoso de grasas lubricantes sometidas a altas velocidades de cizalla. A partir de este modelo se puede obtener un buen ajuste a los datos experimentales para valores intermedios y altos de la velocidad de cizalla.

- Modelo de Bingham [94].

Se obtiene igualando a cero el exponente n en el modelo de Sisko dando lugar a la siguiente Ecuación 8:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde la constante τ_0 se denomina esfuerzo umbral y η_p es la viscosidad plástica. Este modelo ajusta bien para valores bajos de velocidad de cizalla debiéndose aplicar bajo condiciones en las que se cumple que el valor de $n < 0.2$ y la relación $\eta_0/\eta_\infty > 10^9$. Se utiliza para describir fluidos viscoplásticos que presentan una respuesta elástica. El material de Bingham ideal sería un sólido elástico para valores bajos de esfuerzo de cizalla y un fluido newtoniano a partir de un valor crítico denominado esfuerzo umbral (τ_0). La región de viscosidad plástica exhibe una relación lineal entre esfuerzo y velocidad de cizalla, con una viscosidad diferencial constante igual a la viscosidad plástica η_p .

- Modelo de Casson [95].

Este modelo es muy similar al de Bingham pero en este caso los exponentes son $1/2$ (Ecuación 9). Se utiliza para describir fluidos viscoplásticos que presentan una respuesta elástica. Su mayor utilidad radica en la posibilidad de calcular el esfuerzo umbral de un “feedstock” que, como se verá más adelante, es un parámetro reológico crítico durante la inyección.

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \eta \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (\text{Ec. 9})$$

La mejor forma de evaluar la viscosidad de los “feedstocks”, teniendo en cuenta que éstos presentan normalmente un comportamiento pseudoplástico por encima de su T_g , es la reología capilar [69]. Mediante esta técnica es posible medir la viscosidad en las mismas condiciones de temperatura, presión y velocidades de cizalla que se presentan durante el proceso de inyección.

El equipo utilizado puede observarse en la Figura 3.1.13 y se denomina reómetro o viscosímetro capilar. El reómetro consta de una cámara calefactada capaz de alcanzar la temperatura de fusión del sistema ligante, un pistón cuya velocidad de desplazamiento esta totalmente controlada, un capilar de dimensiones conocidas y un sensor capaz de medir la presión. El procedimiento de medida consiste en hacer pasar el material fundido a una determinada temperatura a través de un capilar midiendo la presión que éste genera justo antes de pasar a través del mismo.

Según la ecuación (1), $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, para conocer la viscosidad de un material es necesario conocer el esfuerzo y la velocidad de cizalla a los cuales se encuentra sometido. El valor del esfuerzo de cizalla puede determinarse teniendo en cuenta que el pistón ejerce una fuerza sobre el material que es igual al valor de la presión registrada por el sensor multiplicado por el área del capilar.

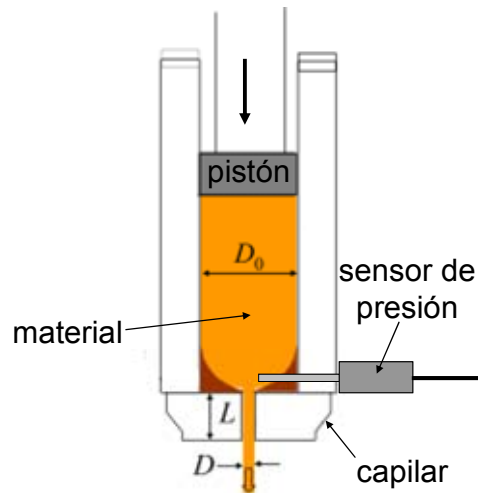


Figura 3.1.13. Esquema de los elementos que componen un reómetro capilar.

La fuerza generada por el pistón provoca a su vez la aparición de una fuerza en sentido contrario debida a la resistencia que presenta el material a fluir a través del capilar. Esta fuerza viene dada por el esfuerzo de cizalla multiplicado por el área de pared del capilar. Si igualamos ambas fuerzas podemos obtener una expresión (Ecuación 10) que define el esfuerzo de cizalla al que se ve sometido el material:

Fuerza ejercida por el pistón: $F = \Delta P \cdot \pi \cdot R^2$

Fuerza de cizallamiento: $F = \tau (2 \cdot \pi \cdot R \cdot L)$

$$\tau = \frac{\Delta P}{2 (L/R)} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde, τ es el esfuerzo de cizalla [Pa], ΔP es la presión medida por el sensor [Pa], L es la longitud del capilar [mm] y R es el radio del capilar [mm].

La velocidad de cizalla se puede calcular en función de la velocidad lineal a la que avanza el pistón cuando extruye el “feedstock” a través del capilar. La Figura 3.1.14 muestra un diagrama del flujo laminar de un fluido newtoniano a través de un tubo capilar de sección circular.

Para este tipo de fluidos, la velocidad de avance a través del capilar no es constante, siendo máxima en el centro y nula en las paredes del capilar (asumiendo que no existe deslizamiento del ligante a lo largo de la pared). Análogamente, se puede considerar que tanto esfuerzo como velocidad de cizalla varían inversamente, siendo nulos en el centro y alcanzando su valor máximo en la pared del capilar. Para el cálculo de la viscosidad, deben compararse valores de esfuerzo y velocidad de cizalla en el mismo punto y puesto que sus valores son máximos en la pared del capilar todos los cálculos estarán referidos a ese punto.

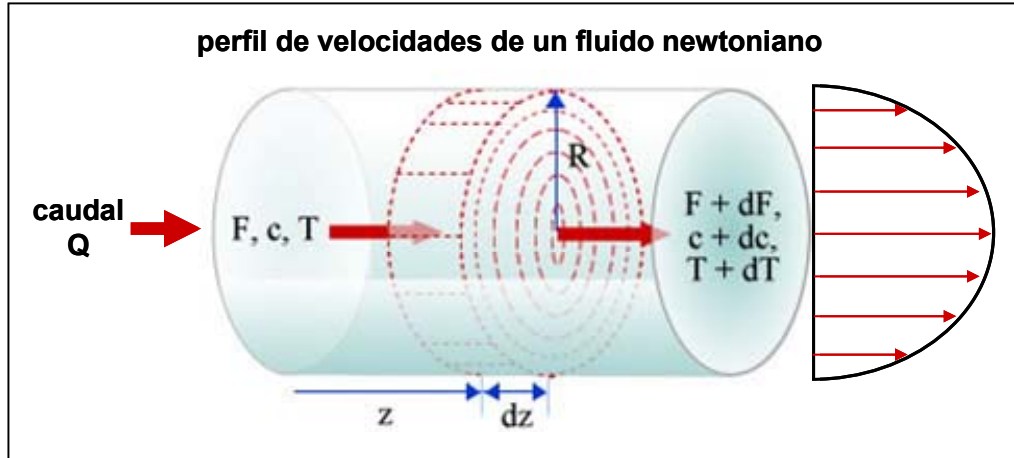


Figura 3.1.14. Diagrama del flujo laminar que presenta un fluido newtoniano a través de un tubo capilar de sección circular.

Por tanto, el perfil de velocidades presenta una forma parabólica ($V = (\pi \cdot r^3)/4$). El caudal Q que atraviesa el capilar viene determinado por el área y la velocidad lineal a la que se mueve el pistón ($Q = A \cdot v_p$). Teniendo en cuenta que la velocidad de cizalla se obtiene del cociente entre el caudal Q y el volumen V , se obtiene la siguiente expresión (Ecuación 11):

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot A \cdot v_p}{\pi \cdot r^3} \quad (\text{Ec. 11})$$

donde A es la superficie del pistón [mm^2], v_p es la velocidad lineal del pistón [mm/s] y r es el radio del capilar [mm].

Tanto los valores de esfuerzo como de velocidad de cizalla calculados mediante las Ecuaciones 10 y 11, hacen referencia a unas condiciones que se pueden denominar “ideales” y el valor de viscosidad calculado a partir de ellos se denomina “viscosidad aparente”. Para que la viscosidad aparente pueda considerarse la viscosidad real del material, el fluido estudiado debe presentar comportamiento newtoniano y un perfil de flujo totalmente parabólico. Además, no deben existir pérdidas de presión debidas al efecto de forzar al material a pasar desde una sección grande en la cámara del pistón calefactada a una sección muy pequeña en el interior del capilar.

Normalmente, dentro de la tecnología PIM, el “feedstock” va a presentar un comportamiento pseudoplástico, es decir no se cumplirán las condiciones de idealidad, por lo que la viscosidad medida utilizando las expresiones anteriormente mencionadas debe ser considerada aparente. Esta viscosidad aparente va a presentar valores un poco más altos que los valores reales por lo que en la mayoría de los casos trabajar con valores aparentes puede ser suficiente para evaluar con éxito la procesabilidad de los “feedstocks”. Además, algunos autores afirman que cuando se trabaja con capilares con

una relación longitud-diámetro $L/D > 30$ los valores aparentes y reales son muy parecidos en la mayoría de los casos [96].

Cuando se considere, según las condiciones de trabajo, que es preciso calcular la viscosidad real del material deben realizarse una serie de correcciones respecto de los valores de densidad aparente obtenidos:

- **Corrección de Bagley [97].**

Esta corrección se realiza porque la presión que mide el sensor del reómetro es mayor que la presión real debido al gran cambio de sección que existe entre la cámara del pistón y el interior del capilar. Justo en la entrada del capilar, cuando se produce dicho cambio de sección, el material “rebota” lo que provoca que la medida de la presión realizada en ese punto presente un valor más elevado del que se obtendría si la medida se realizara en el interior del capilar. Esto provoca que el esfuerzo de cizalla y la viscosidad calculados presenten valores más altos que los reales. Para realizar esta corrección es necesario realizar medidas de presión con al menos tres capilares con relaciones L/D diferentes. Dichas medidas deben realizarse siempre a la misma temperatura y para una misma velocidad de cizalla de modo que los valores de presión se obtengan bajo las mismas condiciones con el fin de poder compararlos. La Figura 3.1.15 muestra la representación gráfica a partir de la cual se calcula el incremento de presión debido al cambio de sección.

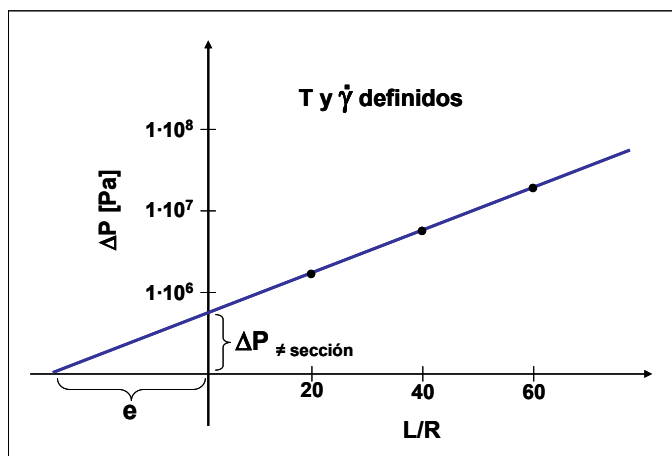


Figura 3.1.15. Representación del cálculo de exceso de presión en la corrección de Bagley.

Teniendo en cuenta que la presión medida por el sensor es la suma de la presión real y una componente debida al cambio de sección, la corrección se puede realizar de dos modos:

- 1) El punto donde corta la recta con el eje Y en la gráfica de la Figura 3.1.15 se corresponde con la componente de la presión debida al cambio de sección ($\Delta P_{\neq \text{sección}}$), de modo que el esfuerzo de cizalla real viene dado por la Ecuación 12.

$$\Delta P_{\text{medida}} = \Delta P_{\text{real}} + \Delta P_{\text{sección}} \quad \tau_{\text{real}} = \frac{\Delta P_{\text{medida}} - \Delta P_{\text{sección}}}{2 (L/R)} \quad (\text{Ec. 12})$$

2) La componente de la presión debida al cambio de sección se puede tratar como un aumento de la longitud del capilar. El punto donde corta la recta con el eje X en la gráfica de la Figura 3.1.15 se corresponde con la longitud extra de capilar que hace aumentar la presión desde la real hasta la presión que mide el sensor. De este modo, se establece que el aumento de presión es asimilable a un aumento de la longitud del capilar. El esfuerzo de cizalla real vendrá dado por la Ecuación 13.

$$\Delta P_{\text{medida}} = \Delta P_{\text{real}} + \Delta P_{\text{sección}} \quad \tau_{\text{real}} = \frac{\Delta P_{\text{medida}}}{2 ((L/R) + e)} \quad (\text{Ec. 13})$$

• **Corrección de Rabinowitsch.**

El segundo parámetro que es necesario corregir es la velocidad de cizalla. En el cálculo de este parámetro se hace la suposición de que el material presenta un comportamiento totalmente newtoniano y que el perfil de velocidades de flujo es una parábola perfecta. Esta corrección tiene en cuenta las posibles desviaciones que presentan los materiales respecto del comportamiento newtoniano. La Figura 3.1.16 muestra los cambios que experimenta el perfil de velocidades de flujo según se va reduciendo el índice de flujo “n”, o lo que es lo mismo, según va aumentando el carácter pseudoplástico del fluido. Según el esquema de la Figura 3.1.16 cuando cambia la forma del perfil de velocidades, el volumen bajo la curva también se ve alterado, lo que provoca que la Ecuación 11 ya no sea válida para el cálculo de la velocidad de cizalla siendo precisa su corrección.

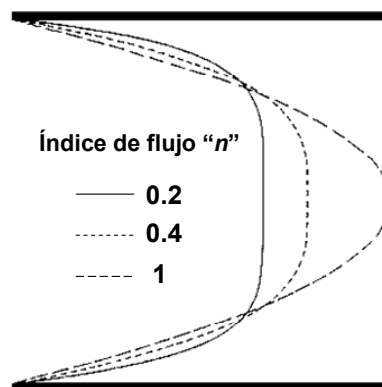


Figura 3.1.16. Cambio en el perfil de velocidades de flujo debidos a desviaciones respecto del comportamiento newtoniano.

De este modo, cuando el índice de flujo difiere de la unidad es necesario utilizar la ecuación de Weissenberg- Rabinowitsch que viene dada por la Ecuación 14:

$$\dot{\gamma}_{\text{real}} = \frac{\dot{\gamma}}{4} \left[3 + \frac{d\text{Log } \dot{\gamma}}{d\text{Log } \tau_{\text{real}}} \right] \quad (\text{Ec. 14})$$

Si se representa $\text{Log } \dot{\gamma}$ frente a $\text{Log } \tau_{\text{real}}$, se obtiene una curva cuya pendiente es igual a $1/n$. Así, se puede expresar la velocidad de cizalla mediante la Ecuación 15:

$$\dot{\gamma}_{\text{real}} = \frac{\dot{\gamma}}{4} \left[3 + \frac{1}{n} \right] \quad (\text{Ec. 15})$$

De este modo, cuando el material presenta comportamiento newtoniano, su índice de flujo es $n = 1$ y la velocidad de cizalla real es igual a la aparente. Pero si el material presenta comportamiento pseudoplástico, su índice de flujo $n < 1$ y la velocidad de cizalla real es mayor que la aparente.

A partir de los valores reales de esfuerzo y velocidad de cizalla se calcula la viscosidad real del material (Ecuación 16):

$$\eta_{\text{real}} = \frac{\tau_{\text{real}}}{\dot{\gamma}_{\text{real}}} \quad (\text{Ec. 16})$$

Teniendo en cuenta que el valor del esfuerzo de cizalla real es menor y el de la velocidad de cizalla real es mayor que los valores aparentes respectivamente, la viscosidad real de un material siempre va a ser inferior al valor de viscosidad aparente que se ha calculado.

3.1.3.2 MOLDEO DEL “FEEDSTOCK”

Una de las mayores ventajas del procesado PIM respecto de otras rutas de procesado es la obtención directa del producto con la forma final deseada, causa por la que esta tecnología es denominada “near net shape”. El moldeo consiste en dar al material la forma del componente que se desea fabricar. De este modo, el “feedstock” se calienta hasta una temperatura lo suficientemente alta como para que la mezcla se funda y sea capaz de fluir, siendo forzada a entrar en la cavidad del molde y rellenarlo. Una vez dentro del molde, el material se enfría hasta que es capaz de retener la forma de la cavidad, momento en el cual la pieza es expulsada fuera del molde. Esta tecnología de moldeo es conocida de una manera genérica con el nombre de moldeo por inyección y es un proceso semicontinuo creado en un principio para fabricar piezas de plástico aunque posteriormente ha sido adaptado para conformar materiales de distinta naturaleza como en el caso del Moldeo por Inyección de Polvos. La primera patente de una máquina de inyección, la cual consistía en un pistón que contenía en la cámara derivados celulósicos fundidos fue registrada por John Hyatt en 1872. Sin embargo, se atribuye a la compañía alemana Cellon-Werkw el haber sido pionera de la máquina de inyección moderna. Esta firma presentó, en 1928, una patente para la fabricación de componentes de derivados celulósicos como el etanoato de celulosa mediante Moldeo por Inyección. A partir de ese

punto, el diseño del proceso y de la maquinaria ha evolucionado hacia la obtención de piezas moldeadas con un menor coste de producción, lo cual exige un aumento de la velocidad de inyección, menores temperaturas de procesado y ciclos de moldeo más cortos y precisos.

Tanto el Moldeo por Inyección de plásticos como el procesado PIM requieren la utilización de una maquinaria que, en la mayoría de los casos, es muy similar [98]. Las dos piezas fundamentales son la máquina inyectora y el molde que se muestran en la Figura 3.1.17.

Ambos componentes se encuentran englobados dentro de las unidades de inyección y cierre las cuales se describen a continuación:

- **Unidad de inyección.** Es la zona en la que se funde el “feedstock” y se inyecta a través de la boquilla. Está formada por una cámara “calefactada” en la que se puede seleccionar la temperatura en función del material que se desea procesar. El material se introduce en la cámara a partir de una tolva de alimentación con la ayuda del movimiento giratorio de un husillo diseñado para empujar el material a lo largo de la cámara. La sección del husillo va cambiando a lo largo de la cámara. La zona de fusión sirve para que el material entre con facilidad en la cámara y empiece a calentarse. En la zona central de la cámara, el husillo es más grueso, lo que provoca que el material esté sometido a una presión más elevada, lo que facilita su fusión. La zona final se denomina “de dosificación” y en ella el material se encuentra totalmente fundido a la espera de que se produzca la inyección a través de la boquilla.

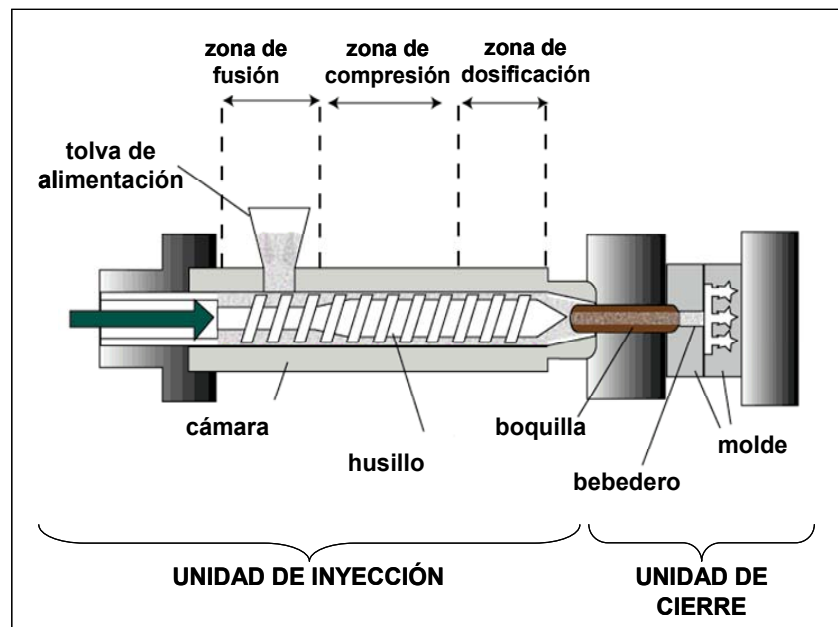


Figura 3.1.17. Maquinaria utilizada en Moldeo por Inyección de Polvos.

- **Unidad de cierre.** Está formada por el molde y la maquinaria necesaria para abrirlo y cerrarlo, y el sistema que permite mover las agujas de extracción encargadas de sacar las piezas una vez que han sido moldeadas.

En algunos casos puede ser necesario adaptar la máquina de inyección para la fabricación de piezas mediante PIM usando recubrimientos protectores o materiales más resistentes en los componentes de la máquina que se encuentran en contacto con el material, ya que la abrasión del “feedstock”, debido a las partículas de polvo que contiene, es muy superior a la de los polímeros.

La Figura 3.1.18 muestra cómo se produce un ciclo de inyección. Éste comienza con el cerrado del molde y la dosificación del “feedstock” que se encuentra almacenado en la tolva. El husillo empieza a girar obligando al material a rellenar la cámara. A medida que va avanzando, la presión y la temperatura provocan que el “feedstock” se vaya fundiendo. Una vez que la cámara está totalmente llena y el material se ha fundido totalmente, el husillo se mueve hacia la boquilla a alta velocidad (que viene impuesta por la velocidad de inyección programada) obligando al material a pasar a través de la boquilla y rellenar la cavidad del molde. La máquina sigue aplicando presión de modo que todo el molde se rellene correctamente y no se produzca contracción cuando el material se enfría dentro del molde. Una vez el material ha solidificado adoptando la forma del molde, éste se abre y las agujas extractoras empujan la pieza obligándola a salir de la cavidad. Al mismo tiempo, la unidad de inyección retrocede y comienza a dosificar más “feedstock” para que, una vez que se haya cerrado el molde de nuevo, se produzca una nueva inyección de material.

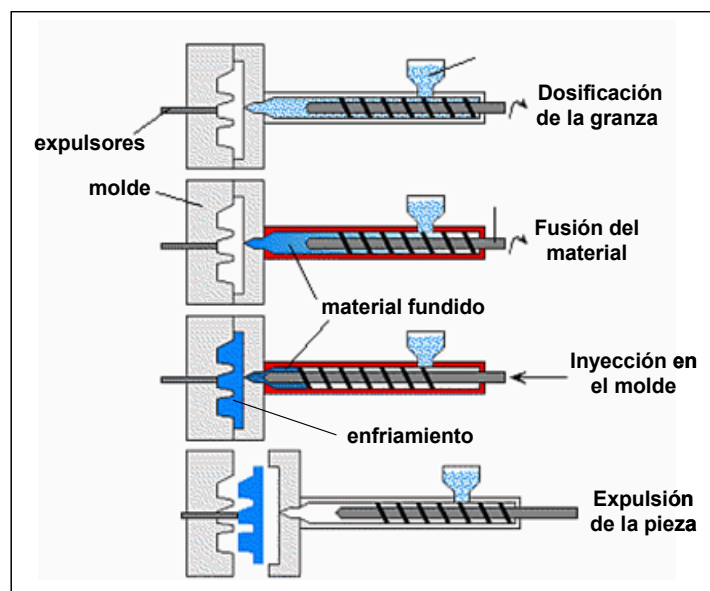


Figura 3.1.18. Etapas que componen un ciclo de inyección.

La medida de la presión dentro de la cavidad del molde durante el ciclo de inyección proporciona una información muy valiosa acerca de cómo transcurre el proceso. Como se muestra en la Figura 3.1.19, el perfil de presión varía según la etapa en la que nos encontramos [99]. La presión empieza a aumentar en la etapa de llenado cuando el material alcanza el sensor encargado de medir la presión. Durante el llenado la presión aumenta linealmente hasta que llega un punto en el que se produce un aumento mucho más acusado de la misma, conocido con el nombre de “punto de llenado”. Este punto representa el momento en el que se ha completado el llenado del molde y comienza la etapa de compactación durante la cual se produce la compresión del material para asegurar que se reproducen adecuadamente todos los contornos de la cavidad del molde. Una vez que se alcanza la máxima presión programada comienza la etapa de mantenimiento de la presión que evita la aparición de contracciones dentro del molde debidas al enfriamiento del material. Una vez que el material situado en la compuerta y canales de entrada ha solidificado ya no es necesario seguir manteniendo la presión. A este punto se le conoce como “punto de sellado” y puede apreciarse cómo a partir de él la presión empieza a disminuir debido a la progresiva solidificación del material dentro del molde. En la última etapa, una vez solidificado todo el material, la presión se iguala a la presión ambiente debido a la contracción que experimenta el componente moldeado.

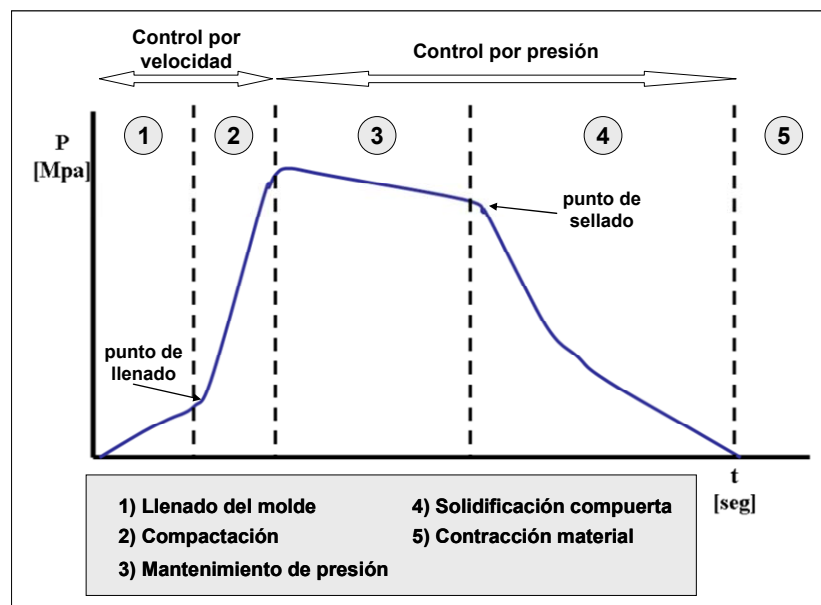


Figura 3.1.19. Variación de la presión en el interior del molde durante un ciclo de inyección.

El objetivo de la etapa de moldeo es obtener un componente en verde (formado por polvo y ligante) con la forma final deseada, libre de defectos y con una distribución de polvo homogénea. Para conseguirlo es fundamental elegir adecuadamente los parámetros de moldeo, los cuales suelen depender de muchos factores como son las características de las partículas de polvo [100], la composición del ligante, viscosidad del

“feedstock”, diseño del molde y las condiciones de operación de la máquina por lo que en la mayoría de los casos es complicado encontrar las condiciones óptimas. Como muestra la Figura 3.1.19, el control del proceso se realiza a través de la velocidad de inyección en las dos primeras etapas y controlando la presión dentro de la cavidad del molde durante el resto del ciclo. Tanto la velocidad como la presión de inyección junto con la temperatura de procesamiento son los parámetros más importantes y de su correcta elección depende el éxito del moldeo [11]. A parte, existen otros parámetros como la velocidad de giro del husillo y la temperatura del molde que presentan una importancia secundaria pero que también deben ser considerados.

La mayoría de los defectos que ocurren durante el moldeo se deben a desviaciones de la velocidad y de la presión de inyección respecto de los valores óptimos requeridos para procesar el material. Como se puede observar en el diagrama de la Figura 3.1.20, existe una estrecha ventana de parámetros de operación que conduce a la obtención de componentes libres de defectos para cualquier combinación de “feedstock” y geometría de molde. Por ejemplo, para presiones bajas de inyección se produce un llenado incompleto del molde. Pero si la presión utilizada es demasiado alta, los componentes se adhieren a las paredes del molde o se forman rebabas debido a que el material se introduce a través de la línea de separación de las dos mitades del molde. Si la velocidad de inyección o la temperatura son demasiado altas, el flujo durante la inyección se vuelve turbulento provocando problemas durante el llenado del molde. Normalmente, valores intermedios de presión y velocidades de inyección conducen a piezas bien moldeadas [101].

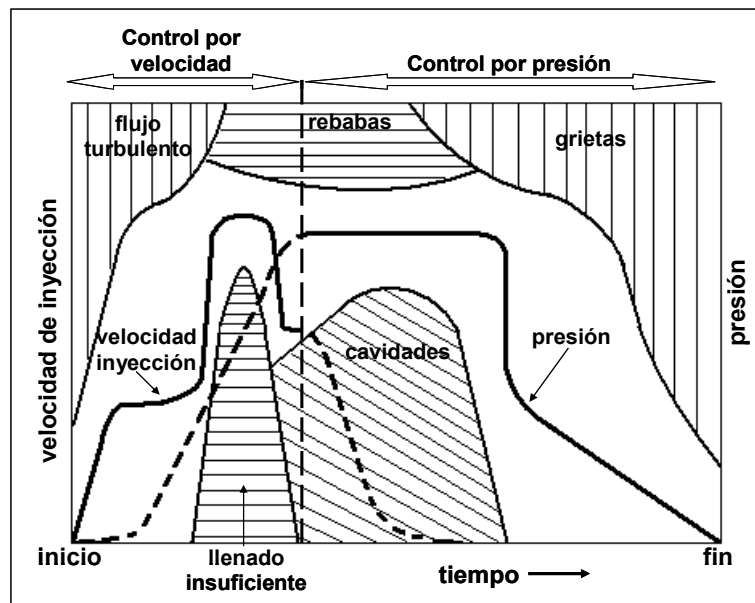


Figura 3.1.20. Diagrama que representa los defectos que pueden ocurrir durante el moldeo y las condiciones típicas que los provocan.

La temperatura de procesado tiene una gran influencia sobre la viscosidad del material que se pretende inyectar y debe ser optimizada junto al resto de parámetros. La mayor conductividad térmica de los “feedstocks” en comparación con los polímeros produce un aumento de la viscosidad mucho más acusado durante la inyección. Este contratiempo se puede solucionar utilizando velocidades de inyección más elevadas o calentando el molde para que la diferencia de temperaturas no sea tan brusca. Una temperatura de inyección baja provoca un incremento de la viscosidad del “feedstock” y puede causar problemas de llenado del molde. Por el contrario, una temperatura de inyección demasiado alta conduce a una separación del polvo y del ligante acompañado de una gran contracción del componente moldeado [102].

3.1.3.3 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

Una vez que los componentes han sido moldeados, ha finalizado la misión del sistema ligante que ha permitido introducir el “feedstock” en la cavidad del molde, por lo que debe ser eliminado antes de pasar a la etapa de sinterización. Esta etapa denominada “de eliminación del ligante”, también conocida como “debinding”, es crítica dentro del procesado PIM, ya que una mala o incompleta eliminación ocasiona distorsiones en la forma de las piezas, grietas y problemas de contaminación después de la sinterización.

En la actualidad se puede distinguir entre dos categorías principales, la eliminación mediante disolventes y la eliminación térmica, dentro de las cuales están englobadas un gran número de técnicas de eliminación que pueden ser utilizadas por separado o combinadas, en función del sistema ligante utilizado en la fabricación del “feedstock”.

- Extracción con disolventes.

Suele utilizarse en combinación con otras técnicas y consiste en sumergir las piezas en un fluido que disuelve selectivamente uno o varios componentes del sistema ligante dejando el resto intactos [103]. El resultado es un componente con una red de poros interconectada abierta al exterior. Estos canales de salida permiten la posterior degradación térmica del resto del ligante de una manera más rápida y sin la formación de defectos. A pesar de ello, en ocasiones, el uso de disolventes conlleva a un aumento de la peligrosidad debida a que suelen ser sustancias inflamables, tóxicas y/o perjudiciales para el medio ambiente.

Las distintas técnicas que se engloban dentro de este grupo se describen a continuación. Las tres primeras deben ser utilizadas conjuntamente con una técnica de eliminación térmica mientras que la extracción catalítica se puede usar de manera individual.

- **Extracción por inmersión:** Consiste en sumergir la pieza en un disolvente capaz de extraer uno o varios componentes del sistema ligante por disolución. Es importante controlar el cambio dimensional producido por el hinchamiento de los compuestos

poliméricos fruto de la absorción de disolvente que se produce durante el proceso y que puede conducir a la formación de grietas [104]. Se utiliza para crear una red de poros abierta y debe ser utilizado conjuntamente con una técnica de eliminación térmica. Presenta los inconvenientes asociados al uso de disolventes orgánicos. Además, es necesario secar bien las piezas antes de calentarlas de nuevo.

- **Extracción supercrítica:** Se utiliza un fluido a altas presiones y temperaturas por encima de su punto crítico para disolver uno o varios componentes del sistema ligante. Es muy extraño que aparezcan defectos en las piezas y requiere un control muy preciso de la presión y la temperatura.

- **Condensación de disolvente en estado vapor:** La pieza se pone en contacto con un disolvente calentado que se encuentra en forma de vapor. El vapor condensa en la pieza disolviendo uno o varios componentes del sistema ligante. Presenta los inconvenientes asociados al uso de disolventes orgánicos. Además es necesario secar bien las piezas antes de calentarlas de nuevo.

- **Extracción catalítica:** Consiste en calentar las piezas en una atmósfera con un agente catalítico que actúa despolimerizando el sistema ligante. Es un proceso rápido, fácilmente automatizable y que presenta una excelente retención de la forma de las piezas. Aun así, esta clase de “feedstock” suelen comercializarse bajo patente junto con el equipo necesario para llevar a cabo la eliminación, por lo que su uso resulta más caro. Además, debido a que los agentes catalíticos suelen ser ácidos en estado gaseoso, su uso conlleva riesgos para la salud.

- Eliminación térmica.

Son las técnicas más utilizadas, aunque en la mayoría de los casos se utilizan combinadas con técnicas de extracción con disolventes. Se basan en la aplicación de calor para conseguir la degradación, evaporación o absorción por capilaridad de los componentes del sistema ligante.

Existen varias técnicas dentro de este grupo como se describe a continuación:

- **Degradación controlada térmicamente:** Puede utilizarse para eliminar selectivamente uno o varios componentes del sistema ligante. Se basa en la degradación térmica sucesiva de los constituyentes que son arrastrados mediante el paso de una corriente gaseosa continua. Es la técnica más utilizada ya que normalmente, aunque sea como parte del ciclo de sinterización, el componente principal del sistema ligante se suele eliminar de este modo [105]. Su optimización conlleva la realización de un amplio estudio de las temperaturas de fusión y degradación del sistema ligante [106]. No requiere un gran gasto en instalaciones, por lo que su uso está muy extendido. Sus principales limitaciones son el bajo control dimensional, la lentitud del proceso y la posibilidad de contaminación. Debe tenerse en cuenta que, si se usa como única técnica de eliminación

debe efectuarse un calentamiento inicial muy lento que permita eliminar los componentes del sistema ligante con un menor punto de fusión y crear canales de salida por los que puedan salir los productos originados durante la degradación. Una vez que se han formado estos canales, las fuerzas capilares son capaces de mantener la forma del componente y el calentamiento puede realizarse mucho más rápido.

- **Difusión controlada térmicamente:** Consiste en realizar un calentamiento lento de los componentes en un sistema a baja presión con un paso continuo de gas que ayuda a eliminar los productos fundidos y en estado vapor. Se suele llevar a cabo en diferentes atmósferas o incluso en vacío [107]. El proceso se realiza en una sola etapa, eliminando la manipulación de los componentes. Los mayores inconvenientes son la lentitud del proceso, el alto precio de los equipos y la posibilidad de contaminación tanto de las piezas como del horno, aunque están apareciendo equipos que permiten la eliminación y sinterización en una misma etapa y minimizan los problemas por contaminación [108].

- **Extracción por capilaridad (“wicking”):** En este caso los componentes son calentados en contacto con un polvo que posee un tamaño de partícula muy fino o sobre un sustrato poroso que absorbe por capilaridad los componentes del sistema ligante en estado fundido. Presenta una velocidad de extracción inicial muy elevada y es aplicable a la mayoría de los sistemas ligantes. A pesar de ello pueden aparecer problemas de distorsión debido al aumento del número de etapas que requieren manipulación, así como a posibles irregularidades en el contacto del sistema absorbente con la pieza.

- **Oxidación:** Los componentes son calentados en presencia de aire para quemar el ligante y oxidar el polvo, lo que origina un aumento notable de la resistencia de la pieza después de la eliminación. Es muy efectivo para eliminar el carbono aunque siempre existe una pequeña cantidad residual que es muy difícil de eliminar. Es un proceso lento en el que pueden darse reacciones exotérmicas y puede aplicarse únicamente a metales y óxidos de baja estabilidad.

El objetivo de la etapa de eliminación o “debinding” es eliminar el ligante lo más rápidamente posible y con el menor impacto sobre el producto preservando la forma de los componentes. Este cometido no se consigue fácilmente ya que si el calentamiento se realiza muy rápidamente pueden aparecer problemas de contaminación debidos a una incompleta eliminación de los productos de descomposición del ligante o, en otras ocasiones, defectos producidos por la formación de productos gaseosos que quedan ocluidos en el interior de las piezas dando lugar a porosidad [2]. En todas las técnicas descritas anteriormente se pueden conseguir velocidades de eliminación más rápidas trabajando a temperaturas más elevadas pero, según aumenta la temperatura, aumenta el riesgo de formación de defectos o que se produzcan distorsiones en la morfología de los componentes. La relación entre el volumen y el área superficial del componente

también deben ser tenidos en cuenta, ya que al aumentar dicho ratio disminuye la velocidad de calentamiento que es capaz de soportar el componente y el tiempo de eliminación requerido aumenta [109].

En las técnicas que se basan en la eliminación térmica, el tiempo de eliminación puede disminuirse utilizando polvos con un mayor tamaño de partícula, reduciendo la sección de las piezas, utilizando gradientes de presión más elevados (utilizando bajas presiones o vacío) e incrementando su porosidad (la utilización de cargas sólidas por encima del 75% puede dificultar la eliminación) [110].

Para favorecer una mayor velocidad de eliminación se suelen utilizar sistemas ligante multicomponente, lo que permite una eliminación sucesiva y, en muchos casos, selectiva de los distintos constituyentes. Para su diseño, lo más común es utilizar un componente principal que presente un punto de fusión elevado y que es el encargado de mantener la forma y dotar a los componentes de la resistencia suficiente durante las etapas iniciales del proceso de eliminación. Este componente debe permanecer hasta el final del “debinding” y su total eliminación se produce normalmente mediante degradación térmica durante la etapa de presinterización. Los otros constituyentes presentan puntos de fusión menores y se eliminan al principio del proceso. Para sistemas termoplásticos, se suelen utilizar aceites y ceras que disminuyen la viscosidad y se eliminan fácilmente por extracción utilizando un disolvente adecuado. De este modo, se puede crear una red de poros abierta (desde la superficie) por los que los productos gaseosos fruto de la posterior degradación térmica del componente principal pueden salir sin problema. Esto permite una eliminación mucho más fácil y rápida [111]. Además, esta red de poros interconectada provoca la aparición de fuerzas de capilaridad que ayudan a mantener la forma de la pieza una vez que los componentes del sistema ligante empiezan a fundirse.

La Figura 3.1.21 muestra que el correcto desarrollo de la eliminación depende de la existencia de poros abiertos a la superficie que permitan la eliminación del ligante. El tamaño de poro depende del tamaño de las partículas de polvo. Todos los poros están interconectados formando una red tridimensional de tortuosos canales por los que debe viajar el ligante, ya sea en forma gaseosa (degradación térmica) o líquida (wicking), antes de poder abandonar la pieza.

Como se ha mencionado anteriormente, no basta con eliminar el sistema ligante sino que además el componente fabricado debe mantener la forma durante el proceso de eliminación y llegar así hasta la etapa de sinterización donde adquiere una resistencia más elevada. Una de las mayores dificultades aparece cuando el sistema ligante se calienta y empieza a reblandecerse según se acerca a su punto de fusión. Una vez sobrepasada esta temperatura, el “feedstock” es capaz de fluir y el componente no es capaz de soportar las tensiones debidas a la gravedad o a los gradientes de temperatura

generados durante el proceso. Este hecho puede conducir a la pérdida parcial o total de la forma.

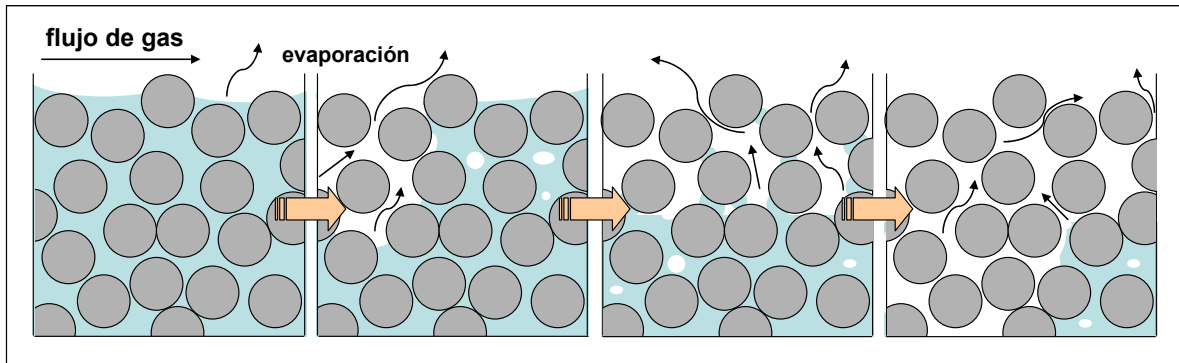


Figura 3.1.21. Desarrollo del proceso de eliminación por degradación térmica. El ligante se elimina a través de los canales de poros que conducen a la superficie.

Está claro que debido a la recolocación que sufren las partículas de polvo durante la etapa de eliminación y a la contracción sufrida durante la densificación que experimenta el material en la etapa de sinterización, se producen variaciones dimensionales en las piezas. Estas variaciones son en su mayor parte homogéneas y predecibles de tal modo que es posible fabricar un componente con el tamaño y la forma final deseados y mantener unas tolerancias estrechas (alrededor del 0.1%). Sin embargo, existe otro tipo de variaciones dimensionales denominadas distorsiones que se caracterizan por ser no sistemáticas. Una de las metas más importantes de la tecnología PIM es minimizar las variaciones dimensionales en el producto final lo cual refleja el grado de control que se tiene sobre el proceso.

La etapa de eliminación es clave para conseguir dicho control ya que en ella se producen las tensiones relativas (tensión dividida por la resistencia) más elevadas y a ella se debe la mayor parte de la variación dimensional de los componentes. La minimización de la distorsión requiere el uso de altas cargas sólidas en el “feedstock” y de velocidades de calentamiento controladas que nos permitan mantener un balance correcto entre la salida del ligante y la expansión térmica que provoca el aumento de la temperatura [112].

Hoy en día, todas las tecnologías de eliminación utilizadas ponen de manifiesto la importancia de crear una red de porosidad abierta a la superficie, mientras que el sistema ligante permanece en estado sólido. Este hecho ayuda a mantener mejor la forma del componente ya que en ningún momento se produce la fusión del sistema ligante. De este modo, se ha demostrado que utilizar como etapa inicial de la eliminación una técnica que facilite la creación de porosidad como pueden ser la extracción con disolventes, la condensación de disolventes en estado vapor o la extracción catalítica, permiten una mayor velocidad y reducen la aparición de defectos en los componentes. Por tanto, el uso

de sistemas ligante multicomponente también el útil para reducir la distorsión de los componentes fabricados [113].

Uno de los factores que influyen en la capacidad para retener la forma durante la etapa de eliminación son las características del polvo empleado para fabricar el “feedstock”. Tanto el tamaño como la forma del polvo ejercen una importante influencia sobre la retención de la forma. Una morfología irregular presenta una fricción más elevada entre partículas lo que ayuda a preservar la forma del componente. Del mismo modo, una vez que una cierta cantidad de ligante ha sido eliminado, aparecen fuerzas capilares que ayudan a mantener unidas las partículas. Estas fuerzas capilares son mayores cuando el tamaño de partícula del polvo es más pequeño, de modo que la preservación de la forma se hace difícil cuando el tamaño de polvo es grueso y el material utilizado es muy denso.

El tamaño de la pieza también es un parámetro importante a tener en cuenta ya que, un tamaño grande implica mayor dificultad y periodos de tiempo más largos de eliminación. Hay que tener en cuenta que por debajo de determinados espesores críticos la eliminación no es posible ya que la pieza no consigue mantener la forma cuando el ligante es eliminado [114].

Una vez que el proceso de eliminación ha finalizado, el componente es muy frágil ya que en este momento solo está formado por el polvo y una pequeña cantidad de ligante que impide que éste se desmorone [115]. En esta situación, la pieza debe presentar una resistencia suficiente para mantener la forma hasta la siguiente etapa. La eliminación final del ligante ocurre por tanto durante el ciclo térmico de sinterización ya que es imposible manipular un componente que no está sinterizado y cuyo ligante ha sido eliminado completamente. La degradación térmica de esta última fracción de ligante lleva asociada normalmente la formación de residuos de carbono, los cuales se concentran frecuentemente en las zonas cercanas a la superficie de la pieza debido al mayor flujo de polímero que existe en esta área [116]. El control de estos residuos es muy importante ya que cantidades altas de este elemento pueden tener consecuencias desastrosas sobre las propiedades físicas, mecánicas o sobre la resistencia a la corrosión del material especialmente si tiene tendencia a reaccionar con el carbono [10].

Los equipos utilizados en la etapa de eliminación del sistema ligante suelen ser reactores que pueden adoptar un gran número de formas dependiendo de la técnica de eliminación que se desea utilizar. Combinan la utilización de disolventes, catálisis y diferentes tipos de atmósferas ya sea a altas o bajas presiones o incluso en vacío, pudiéndose operar de manera continua o discontinua. En muchas ocasiones es posible incluso realizar la sinterización de los componentes a continuación de la eliminación utilizando el mismo equipo. Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta es el control de la contaminación dentro de los equipos ya que, en la mayoría de las ocasiones los procesos de eliminación producen productos de degradación. Estos productos deben

ser eliminados porque si se acumulan en el interior de los equipos, pueden producir cambios en las condiciones de operación o depositarse sobre los componentes provocando cambios en su composición química. La Figura 3.1.22 muestra algunos ejemplos de equipos habitualmente utilizados en distintas técnicas de eliminación del sistema ligante como la extracción por condensación de disolvente en estado vapor, la difusión controlada térmicamente y la extracción catalítica.

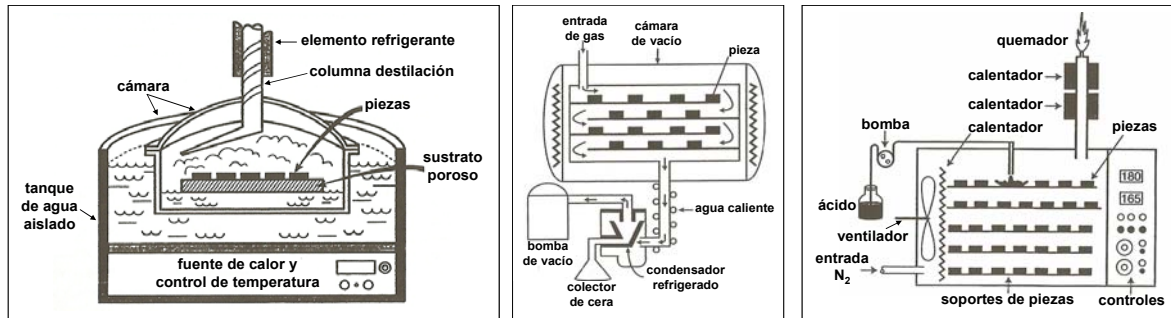


Figura 3.1.22. Equipos habitualmente utilizados para llevar a cabo distintas técnicas de eliminación del sistema ligante: De izquierda a derecha, condensación de disolvente en estado vapor, difusión controlada térmicamente y extracción catalítica.

3.1.3.4 SINTERIZACIÓN

La última etapa del proceso PIM se denomina sinterización y conduce a la unión de las partículas de polvo para dar un componente denso con la consiguiente eliminación de la mayor parte de los poros del material. Por consiguiente, este tratamiento lleva asociado un aumento de las propiedades mecánicas y funcionales del material así como de la obtención de mayores resistencias al desgaste y a la corrosión.

Esta etapa es análoga a la de otros procesos de conformado de polvos como la compactación uniaxial o isostática. Un material que se encuentra en forma de polvo presenta, en comparación con la misma cantidad de material formando una única pieza densa, una cantidad de energía mucho más elevada debido a que el polvo contiene una mayor cantidad de área superficial. La termodinámica indica que la materia tiende, siempre que sea posible, hacia el estado de menor energía posible. Esto implica que las partículas de un material que se encuentra en forma de polvo van a tender de manera natural a unirse para producir un material denso. Este proceso por el cual se unen las partículas de polvo es lo que se denomina sinterización y está activado térmicamente, es decir, para que se produzca es necesario aportar una cierta cantidad de energía que debe ser superior a la energía de activación del proceso. Las uniones entre partículas se producen y desarrollan por el movimiento de átomos individuales ya sea en estado sólido o líquido. Este movimiento atómico ocurre a mayor velocidad según se va aumentando la temperatura haciéndose muy importante al alcanzar el punto de fusión del material. Esta

es la razón por la que la sinterización se suele llevar a cabo a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión donde este tipo de eventos se encuentran altamente activados.

En función de las distintas fases que aparecen durante el proceso de sinterización se puede distinguir entre dos tipos principales, sinterización en fase sólida y sinterización con fase líquida. Hay una variante de la sinterización con fase líquida, la sinterización supersolidus, de especial importancia en muchos materiales como por ejemplo, los aceros rápidos [117]. El primer tipo se produce por el movimiento de átomos manteniéndose el material en estado sólido durante todo el proceso. El segundo tipo se denomina sinterización en fase líquida porque se lleva a cabo a una temperatura lo suficientemente alta para que uno de los componentes de la aleación (normalmente se utilizan polvos premezclados) se funda formando una fase líquida que aumenta la velocidad de transporte de masa produciendo una densificación más rápida. Este tipo de sinterización conduce normalmente a componentes con una densidad más elevada y mejores propiedades [118]. En la sinterización supersolidus se emplean polvos prealeados a temperaturas entre la línea solidus y liquidus del diagrama de equilibrio de la aleación. Esto provoca la aparición de fase líquida en el interior de cada partícula que ejerce una fuerza capilar que impulsa el proceso de sinterización produciendo una densificación muy rápida del material. [119,120].

En los materiales obtenidos mediante PIM, el grado de sinterización alcanzado se calcula a través de la densidad de los componentes, la cual va aumentando según transcurre el proceso debido a la contracción que tiene lugar cuando los poros van siendo eliminados. Normalmente, se parte de densidades del compacto en marrón que fluctúan entre el 60% y el 70%, llegándose a alcanzar, después de la sinterización, densidades comprendidas entre el 95% y el 100% de la teórica. Esta gran densificación, aunque beneficiosa para conseguir las mejores propiedades posibles en el producto final, provoca un gran cambio en las dimensiones de las piezas lo que puede ser una fuente importante de distorsión [121,122]. En el procesado PIM uno de los objetivos más difícil de conseguir es la obtención al final del proceso de componentes con propiedades y dimensiones reproducibles. De este modo, para mantener unas tolerancias dimensionales estrechas se requiere que la contracción durante la sinterización sea del mismo modo homogénea y reproducible. Ya que la contracción es inversamente proporcional a la densidad en verde de los componentes, esto se consigue utilizando una densidad de empaquetamiento de polvo uniforme y tan elevada como sea posible de manera que el espacio a rellenar entre partículas durante la fabricación del “feedstock” se minimice.

La fuerza motriz de la sinterización es la reducción de la tensión asociada a las superficies curvas de las partículas de polvo. Los átomos del material se mueven para rellenar el espacio vacío que existe entre las partículas de polvo, mediante la formación de uniones denominadas “cuellos de sinterización” en los puntos de contacto entre partículas. Como muestra la Figura 3.1.23 los átomos se pueden desplazar siguiendo

distintos caminos hasta que llegan a los puntos de unión entre partículas. Existen cinco mecanismos principales de transporte de masa de los que tres tipos se producen a través del volumen y los dos restantes a través de las superficies libres que existen en el material. Los mecanismos en volumen son la difusión en volumen, la difusión a lo largo de los límites de grano y el flujo plástico. A su vez, los mecanismos que se producen en superficie son la evaporación-condensación y la difusión sobre la superficie. De todos ellos, la difusión a través de los bordes de grano es el mecanismo de densificación más importante que se produce en el procesado PIM [2], aunque los efectos de todos los mecanismos son aditivos y la velocidad de sinterización vendrá dada por la suma de las contribuciones aportadas por cada uno de ellos.

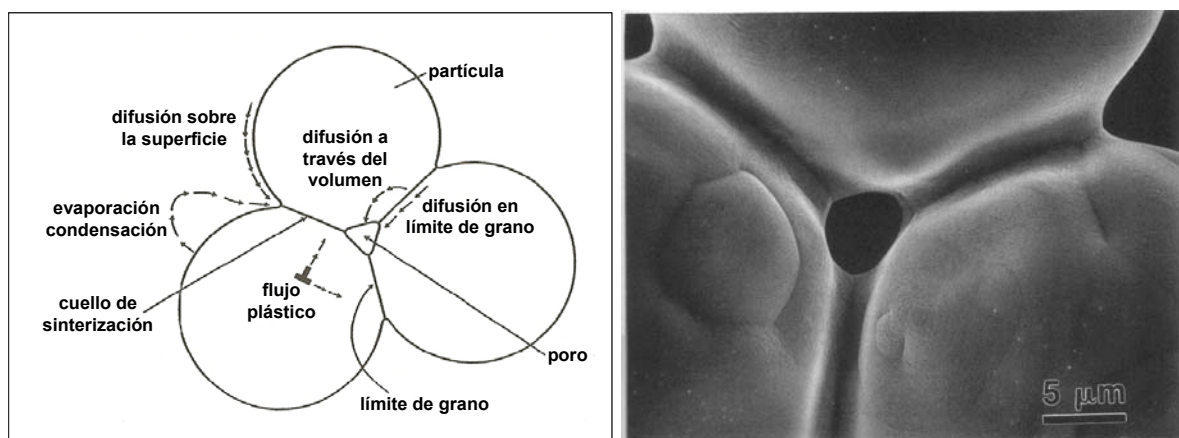


Figura 3.1.23. (Izquierda) Posibles mecanismos de transporte de masa durante la sinterización. (Derecha) Fotografía de tres partículas de polvo durante la sinterización. [2]

La Figura 3.1.24 muestra la evolución microestructural que se produce en un componente fabricado por PIM durante el desarrollo de la sinterización. Al inicio del proceso se produce la formación de los cuellos de sinterización. Cuando estas uniones se hacen más grandes empiezan a interactuar entre ellas, y se forma una red de poros interconectada a través de los límites de grano lo que lleva asociado un redondeamiento de los poros. Estos límites de grano juegan un papel muy importante en la sinterización ya que el transporte atómico se produce con una mayor rapidez a lo largo de ellos debido al gran número de defectos que existe en estas regiones. A causa de ello, la sinterización se mejora cuando se tienen microestructuras con tamaños de grano muy pequeños en las que existe una gran densidad de bordes de grano. En la etapa final de la sinterización todavía suelen permanecer algunos poros que se sitúan preferentemente en los límites de grano. Desafortunadamente al mismo tiempo que el material termina de densificar suele comenzar a producirse el crecimiento de los granos que componen la microestructura ya que se produce la eliminación de algunos bordes de grano por ser regiones con una mayor energía [123]. La eliminación de estos bordes de grano, en especial si se encuentran cerca de poros, inhibe en gran medida la sinterización.

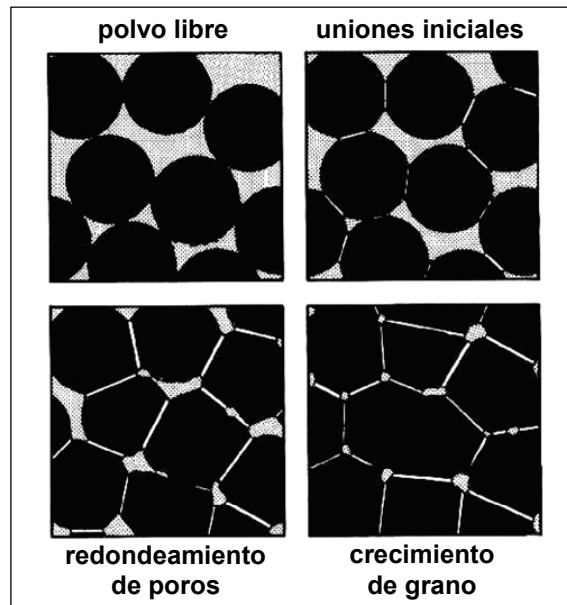


Figura 3.1.24. Evolución microestructural durante el desarrollo de la sinterización [2].

Teniendo en cuenta la naturaleza del proceso de sinterización, éste se va a ver afectado por los siguientes parámetros de operación:

- **Temperatura de sinterización.** Como se ha comentado, la sinterización está activada térmicamente de modo que un aumento de la temperatura de operación conduce a una mayor velocidad de sinterización. Cada material posee unas características propias que determinan sus propiedades físicas. De este modo, la temperatura de sinterización óptima para cada tipo de material va a variar dependiendo de factores como su punto de fusión o como su coeficiente de difusión.
- **Tiempo de sinterización.** El tiempo que el material permanece a elevada temperatura es otro parámetro que debe ser tenido en cuenta. La difusión y movimiento de los átomos no es instantánea de modo que estos requieren un tiempo para poder llegar a los puntos de unión entre partículas. Materiales que presentan una fácil difusión necesitan tiempos más cortos. Del mismo modo, un aumento de temperatura provoca una mayor movilidad y reduce el tiempo necesario para que se produzca la sinterización. El coste de producción debe tenerse en cuenta ya que el uso de ciclos térmicos más largos incrementa el precio del producto final.
- **Velocidad de calentamiento.** La difusión superficial es el mecanismo que predomina a bajas temperaturas de sinterización. Este tipo de difusión no produce densificación del material, por lo que el uso de velocidades de calentamiento lentas consume gran parte de la fuerza motriz de la sinterización, sin producir apenas densificación. Por el contrario, un calentamiento rápido hasta llegar al rango de temperaturas donde los mecanismos de

transporte de masa a través del volumen se vuelven activos conduce a una mejor sinterización. A pesar de ello, si la velocidad de calentamiento utilizada es demasiado alta puede dar lugar a una combinación de tamaño de poro y tamaño de grano que provoca una microestructura indeseable para el desarrollo de la sinterización.

- **Tamaño de partícula de polvo.** La fuerza motriz en este proceso es la reducción del área superficial de las partículas de polvo. De este modo, una reducción del tamaño de partícula lleva asociado un aumento del área superficial y, por tanto, de la energía acumulada en el material, lo que conduce a un incremento de la velocidad de sinterización. Una reducción en el tamaño medio de partícula también implica una mayor cantidad de puntos de contacto entre partículas que posibilitan la formación de un mayor número de cuellos de sinterización mejorándose el proceso [124]. A pesar de ello, pueden conseguirse densificaciones cercanas al 100% empleando tamaños de partícula gruesos a través de técnicas de sinterización que mejoren la difusión atómica como es el caso de la sinterización con fase líquida “supersolidus” [120,125]. Existen otros factores relacionados con el tamaño del polvo como la distribución de tamaños de partícula que también influyen sobre la sinterización. De este modo, para un tamaño medio de partícula constante, una distribución de tamaños más ancha disminuye la velocidad de sinterización [126].

- **Densidad de empaquetamiento.** Un mejor empaquetamiento del polvo provoca un aumento del número de puntos de contacto entre las partículas del mismo. Ya que la densificación del material se produce por el movimiento de los átomos hacia dichos puntos de contacto, donde tiene lugar la formación y crecimiento de las uniones entre partículas (cuellos de sinterización), un mayor número de dichos puntos de contacto beneficia el proceso de unión mejorando la sinterización [127]. Sin embargo, el uso de mezclas en las que se adiciona un polvo de tamaño de partícula mayor para mejorar el empaquetamiento reduce su capacidad de sinterización [128].

- **Atmósfera de sinterización.** Dependiendo de la composición química de cada material y debido a que el proceso transcurre a elevadas temperaturas donde la mayoría de las reacciones están muy activadas, se pueden producir reacciones indeseables como, por ejemplo, la oxidación del material. Muchas de estas reacciones son muy perjudiciales ya que provocan la formación de compuestos alrededor de la superficie de las partículas que impiden el movimiento atómico en estas zonas y, por tanto, inhiben la sinterización. Así, cada material se debe sinterizar bajo la atmósfera más adecuada, teniendo en cuenta su composición y reactividad aunque, en muchas ocasiones, es necesario encontrar una solución de compromiso para reducir los costes del procesado.

Los equipos utilizados en la etapa de sinterización son hornos que pueden trabajar en continuo o discontinuo utilizando atmósferas protectoras o vacío según las necesidades impuestas por el tipo de material que se desea fabricar. En la Figura 3.1.25 se puede

observar un horno para producción discontinua (izquierda) y un esquema de una línea de producción en continuo totalmente automatizada que permite realizar la etapa de eliminación del ligante seguida de la de sinterización (derecha) reduciendo considerablemente la manipulación de los componentes y los gastos de producción.

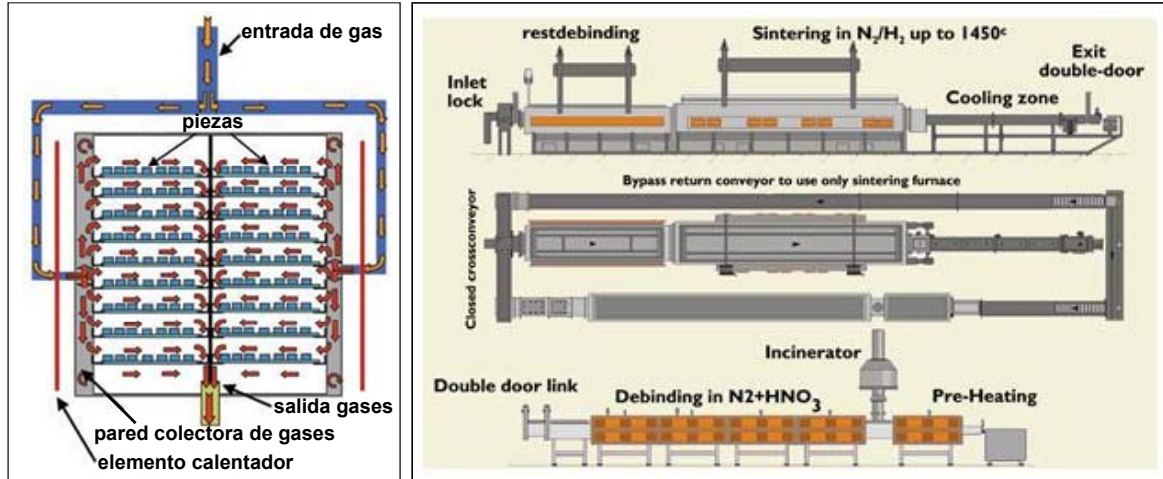


Figura 3.1.25. *Diferentes tipos de horno utilizados en procesos de sinterización. (Izquierda) Horno con atmósfera protectora para producción discontinua; (Derecha) Esquema de una línea de hornos en continuo que permiten “debinding” seguido de sinterización (cortesía de Cremer Thermoprozessanlagen GMBH, Germany).*

3.1.4 MATERIALES Y APLICACIONES

Debido a la relativa novedad de esta técnica de procesado, en ocasiones existe un cierto desconocimiento o desconfianza por parte de diseñadores y empresarios hacia la utilización de la tecnología PIM. Esto provoca que aun no se hayan establecido con exactitud todas las aplicaciones y campos en los que el PIM puede ser ventajoso frente a las demás rutas de producción, apareciendo numerosas aplicaciones nuevas cada año. Por lo general, como se ha mencionado con anterioridad, la tecnología PIM se utiliza para la fabricación de piezas de pequeño tamaño y geometría difícil que no pueden ser fabricadas mediante la técnica de compactación de polvos y sinterización. En este momento cabe hacer una diferenciación entre dos categorías diferentes de producción.

(1) En la primera categoría podrían englobarse los componentes baratos que se fabrican en grandes cantidades desde 50.000 unidades al año hasta más de un millón. Estos productos se fabrican normalmente con materiales de bajo valor añadido como aceros inoxidables, aceros al carbono o ferritas entre otros muchos. La producción se realiza en líneas de producción semi o totalmente automatizadas en las que se pueden alcanzar volúmenes de más de 60.000 unidades al día. Un ejemplo típico son los micro-engranajes que se utilizan en los cepillos de dientes eléctricos y que se fabrican por millones.

(2) En la segunda categoría se engloban todos los productos de alto valor añadido que pueden ser fabricados de una forma económicamente rentable incluso para producciones inferiores a las 1.000 unidades por año. Los materiales empleados en estos casos suelen ser materiales especiales con durezas muy elevadas como los carburos de silicio y boro o los conocidos como carburos cementados (por ejemplo, el carburo de wolframio en matriz de cobalto). También suele emplearse para materiales refractarios o aleaciones especiales que sólo pueden fabricarse mediante técnicas P/M o en el caso de metales preciosos en los que no debe existir pérdida de material.

Algunas aplicaciones han tenido una mayor importancia a lo largo de la historia en el desarrollo del procesado PIM permitiendo que esta tecnología sea conocida en el mundo entero. Uno de los ejemplos más representativos son los “brackets” utilizados en ortodoncia para la fabricación de correctores bucales que han sido fabricados por millones. En esta aplicación, el reducido tamaño del producto final unido a la difícil geometría que presenta provoca que el coste de producción se reduzca considerablemente frente a otras rutas de procesado en las que se requiere alguna etapa de mecanizado. Otra aplicación que ha tenido y que sigue manteniendo en la actualidad una gran importancia es la fabricación de componentes para la industria relojera, los cuales son ampliamente utilizados por empresas tan importantes como Citizen, Seiko o Swatch. También cabe destacar los componentes fabricados para la industria armamentística (Remington Arms, Mollet Sights) y para la industria de la electrónica (IBM, Epson) que han contribuido a que el moldeo por inyección de polvos adquiriera una mayor importancia como tecnología productiva.

En la Tabla 3.1.3 se hace una recopilación de las aplicaciones más importantes y de los materiales que se utilizan con una mayor frecuencia en la fabricación industrial vía PIM según la clasificación de áreas de mercado que se muestra en la Figura 3.1.26. Como puede comprobarse, existe una gran variedad de componentes que se fabrican en la actualidad mediante esta ruta de procesado abarcando un gran número de áreas de mercado. En cuanto a los materiales utilizados las posibilidades son inmensas, siendo posible fabricar componentes de naturaleza metálica o cerámica, con o sin propiedades magnéticas, materiales reforzados con fibras e incluso metales preciosos. En principio, sin tener en cuenta factores de carácter económico, la única restricción para poder procesar un material por PIM es que éste se pueda transformar en polvo de tamaño fino.

La Figura 3.1.26 muestra los campos de aplicación más importantes en función del volumen de ventas en el año 2002, aunque también cabe mencionar otros sectores como el aeroespacial [129], de defensa, deportivo y de fabricación de herramientas que aunque presentan un nivel de ventas menor son también importantes [130]. Como se puede observar en esta figura, las aplicaciones para la industria, moldeo por colada, relojería y automoción presentan un volumen de ventas superior que el resto de sectores aunque las aplicaciones médicas también presentan una notable importancia [131].

Tabla 3.1.3. Aplicaciones más importantes y materiales utilizados en cada área de mercado de la industria PIM.

AREA	APLICACIÓN	MATERIAL
Aeroespacial	Componentes de cohetes, bomba de combustible, cuerpos hidráulicos, turbinas	Superalcaciones base Ni, aleaciones de titanio
Automoción	Mecanismos de la cerradura, sincronizadores de la transmisión, sensores de airbag y oxígeno del motor	Aceros tratados térmicamente, inoxidables y aleaciones base cobre
Máquinas de oficina	Componentes de máquinas de escribir, impresoras, fotocopadoras	Aceros Fe-Ni, zirconia, aceros y materiales magnéticos
Moldeo por colada	Núcleos cerámicos para la industria del moldeo por colada	Alumina, sílica y zirconia
Ordenadores	Accionadores y sujeciones del disco duro, componentes magnéticos, impresoras, conectores, disipadores de calor	Materiales cerámicos, nitruro de aluminio
Herramientas de corte	Herramientas de corte y molienda.	Carburo cementado, cermets, nitruro de silicio, composites de diamante
Defensa	Armas, visores, estabilizadores de misiles y proyectiles, rotores	Aleaciones de wolframio, alumina, carburo de boro, diborato de titanio
Dental	Brackets, implantes	Acero inoxidable, alumina, aleaciones cobalto-cromo, titanio
Componentes eléctricos y electrónicos	Componentes aislantes y de sujeción en aparatos eléctricos, disipadores de calor, vástagos, mecanismos de cierre	Acero inoxidable 316, cobre, alúmina, Kovar, Invar, aluminio, molibdeno, wolframio, bronce
Armas de fuego	Pistolas, rifles, armas militares. Gatillos	Aceros tratados térmicamente, W
Herramientas	Llaves, destornilladores, tijeras, navajas Suizas, alicates	Aceros de herramientas, aceros tratados térmicamente Fe-1Cr-0,2 Mo-0,8Mn
Hogar	Cortauñas, copas de café y té, secadores de pelo, cepillos eléctricos, estuches cosméticos, monturas de gafas, cuchillos	Acero, porcelanas, zirconia, titanio, acero inoxidable
Componentes industriales	Hornos, motores, herramientas de corte y perforación, rodamientos, cojinetes, abrasivos	Zirconia, alumina-silica, cermets, carburos cementados, aceros de herramientas, cromo-cobalto
Instrumentación y sensores	Componentes de medidores de precisión, sensores, componentes de aparatos científicos, sistemas de control de fluidos	Materiales magnéticos débiles, Fe-2Ni, Fe-3Si, Fe-6Si, Fe-0,4P, Fe-0,6P, Fe-50Ni, Fe-36Co, Fe-50Co, Fe-49Co-2V
Joyería	Llaveros, anillos, relojes, colgantes	Metales preciosos
Medicina	Bisturís, herramientas para quirófano, componentes para cirugía, implantes	Aceros inoxidables, aleaciones de tantalio, base Co, Ti, W, biocerámicas
Microelectrónica y Optoelectrónica	Microprocesadores con altas prestaciones, disipadores de calor, móviles, ordenadores personales	Aleaciones férricas, cobre-W, cobre-Mo, aleaciones Fe-Ni y Fe-Ni-Co, Invar, Kovar, espinelas
Petrolífera y minas	Componentes para perforación, minería y procesamiento petroquímico, componentes resistentes al desgaste y para corte	Aceros de alta tenacidad a la fractura, carburos cementados
Equipo deportivo	Tacos de zapatillas de deporte, golf, dardos,	Titanio, carburo de titanio, wolframio, zirconia, acero inoxidable, cobre-W
Telecomunicaciones	Componentes vibradores, visagras y tapas, antenas y componentes de las estaciones de transmisión, teléfonos móviles, PDA	Wolframio y aleaciones pesadas, cerámicas, acero inoxidable, aleaciones cobre-wolframio
Relojería	Correas, cierres y cajas de reloj	Aceros inoxidables, titanio, carburos cementados y composites zirconia-Ti

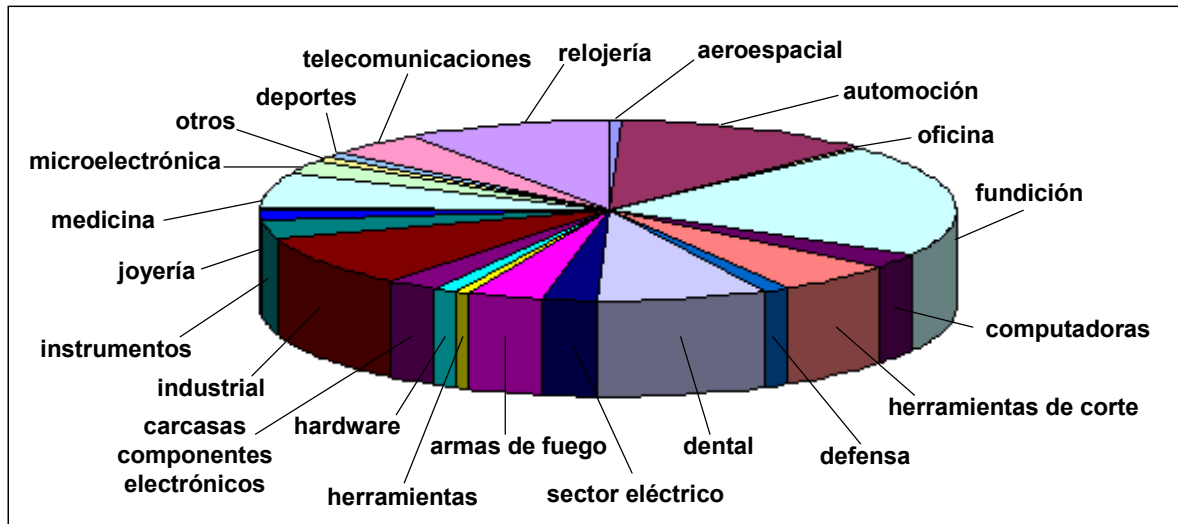


Figura 3.1.26. Campos de aplicación más importantes de la tecnología PIM en función del volumen de ventas en el año 2002 [131].

3.1.5 ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

En la actualidad se puede considerar el procesado mediante moldeo por inyección de polvos (PIM) como una tecnología de fabricación en auge que alcanzó en el año 2007 unas ventas anuales en todo el mundo de casi 1.100 millones de dólares. De todas sus variantes, el moldeo por inyección de metales (MIM) es su mayor impulsor constituyendo aproximadamente el 75% del volumen de negocio mientras que la fabricación de carburos cementados (CCIM) representa tan sólo el 6% del total [132]. Estos datos tan prometedores coinciden con el hecho de que algunas de las aplicaciones más importantes en el sector médico, del automóvil y de la electrónica hayan alcanzado la madurez y se fabriquen numerosos componentes mediante esta tecnología.

Aunque el procesado PIM está ampliamente extendido, países como los Estados Unidos, Alemania y Japón presentan un mayor peso constituyendo el 58% del volumen total de producción. Hoy en día en España, sólo existe una empresa que fabrique componentes mediante esta tecnología la cual está experimentando un notable crecimiento y se prevé que continúe en esta línea en los próximos años. La Figura 3.1.27 muestra cómo está dividido, en la actualidad, el volumen de negocio PIM y las ventas en el mundo. Como puede apreciarse, Europa y los Estados Unidos presentan valores similares, encontrándose en primer lugar el continente asiático. Estos datos se deben en gran medida al amplio crecimiento que ha experimentado el consumo de componentes electrónicos y bienes de consumo que en estos momentos se fabrican fundamentalmente en el continente asiático en países como Taiwán, Malasia, Tailandia, China, Singapur o Corea.

En lo que a materiales se refiere, el acero inoxidable continua teniendo una gran importancia constituyendo cerca del 50% de las ventas y atrayendo la fabricación de

muchos nuevos componentes que hasta la fecha se realizaba mediante moldeo por colada. Otros materiales que muestran una progresión de ventas ascendente son las aleaciones de wolframio [133], titanio [134,135], cobre, níquel y los bronce.

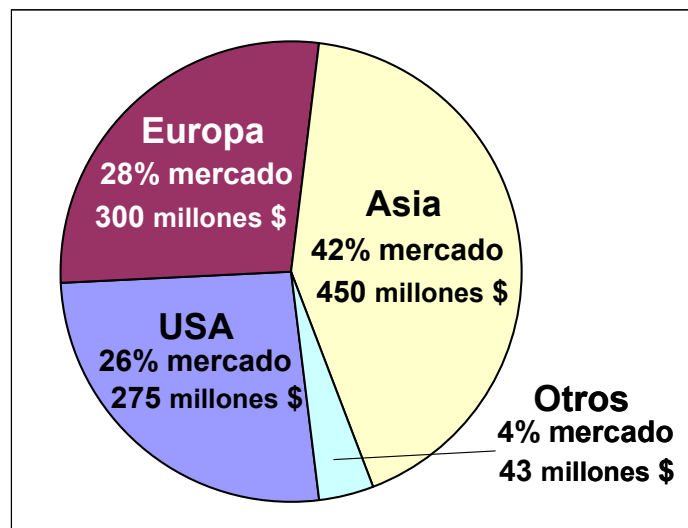


Figura 3.1.27. Cuota de mercado de los distintos continentes y su contribución a las ventas anuales en PIM en el año 2007 medidas en dólares norteamericanos [132].

Otro factor a tener en cuenta en el procesado PIM es la progresiva disminución del tamaño de los componentes fabricados. La mayoría de las empresas fabrican componentes con un peso medio de 5 gramos, situándose el valor medio para la totalidad del sector por debajo de los 9 gramos [136]. Algunas piezas que se fabrican en la actualidad presentan un peso de tan solo 0.002 gramos. Esta tendencia hacia la miniaturización es fruto del gran desarrollo de los sistemas microelectrónicos y biomédicos que está teniendo lugar en los últimos años, sumado a los altos volúmenes de producción a los que suelen estar asociados. Todo ello requiere de la existencia de tecnologías de conformado que permitan producir grandes tiradas en el intervalo de tamaños inferiores a un milímetro [137,138,139]. De este modo, cada vez toma más fuerza una variante del procesado PIM que se conoce con el nombre de “micro moldeo por inyección de polvos” (μ PIM) que requiere del uso de equipos especiales de inyección y polvo de tamaño menor a $0.1 \mu\text{m}$ [140]. Esta variante presenta aplicaciones como la fabricación de interruptores, sensores, productos de consumo portátiles, herramientas de ensamblaje electrónicas, analizadores de oxígeno, filtros, instrumentos biomédicos y componentes para la fabricación de microsistemas eléctrico-mecánicos.

Esta tendencia a disminuir el tamaño de los componentes y a aumentar los volúmenes de producción hace que el tópico a investigar más importante en estos momentos dentro del sector PIM sea aislar las medidas que conducen durante el proceso a un mejor control dimensional. Sin embargo, los esfuerzos de un gran número de centros de investigación se encuentran enfocados a la simulación informática de las etapas de moldeo, eliminación

del ligante y sinterización [141]. Esta disparidad de objetivos está provocando que en los últimos tiempos, aunque la actividad comercial está creciendo, se esté invirtiendo menos dinero en I+D por parte de los gobiernos para el desarrollo del PIM.

Para concluir, se puede decir que el moldeo por inyección de polvos se está inclinando hacia la fabricación de altos volúmenes de producción de pequeños componentes para el sector de los bienes de consumo, dental, médico, de la automoción y en general, productos relacionados para clientes con volúmenes de ventas cada vez más elevados y que requieren un mayor nivel de sofisticación [142].

3.2 BRONCES

3.2.1 DESARROLLO HISTÓRICO

El bronce fue la primera aleación utilizada por el hombre. Se inventó en oriente medio en el cuarto milenio antes de Cristo y su descubrimiento supuso un avance tecnológico tal que al periodo de la civilización en el que se desarrolló su metalurgia se la conoce con el nombre de Edad del Bronce. Este periodo siguió a la Edad de Piedra en la evolución de la humanidad, aunque en algunas regiones existió un periodo intermedio denominado Calcolítico en el que ya se utilizaba el cobre metal [143]. El hallazgo del bronce resultó ser de una importancia para las civilizaciones que consiguieron dominar su tecnología ya que permitió obtener un mayor número de prestaciones frente a los utensilios de piedra y cobre de los que se disponía hasta ese momento. De ese modo se puede afirmar que el bronce ha sido una de las aleaciones más innovadoras y que han permitido una mayor evolución en la historia tecnológica de la humanidad.

El bronce se fabricaba mezclando mineral de cobre (calcopirita, malaquita, etc.) y de estaño (casiterita) en un horno alimentado con carbón vegetal. El anhídrido carbónico resultante reducía los minerales dando lugar a los metales cobre y estaño que se fundían y aleaban entre un 5% y un 10% en peso de estaño. En muchas ocasiones, debido a que el estaño era escaso en muchas regiones, este elemento se sustituía por el arsénico (bronce arsenical) que permitía obtener unas buenas prestaciones pero hacía a esta aleación altamente tóxica [144]. Un ejemplo de arma fabricada a partir de esta aleación es el hacha de Ötzi, momia que data del año 5.300 AC. Las aleaciones basadas en estaño más antiguas que se conocen tienen una antigüedad de aproximadamente 6.000 años, en la zona de las actuales Irán e Irak debido a que existían menas mixtas de cobre y estaño en este terreno.

A partir de este momento, todas las civilizaciones fueron adoptando progresivamente la utilización del bronce para la fabricación tanto de utensilios para la guerra y el trabajo como ornamentales. En Egipto, la mayoría de los elementos metálicos que se elaboraban ya en el Imperio Antiguo consistían en aleaciones de cobre con arsénico, estaño, oro y plata. En el caso de la Grecia clásica, conocida por su tradición escultórica en mármol, se sabe que desarrollaron igualmente técnicas de fundición de bronce avanzadas, como lo prueban los bronceos de Riace del siglo V AC. En la India, la plenitud artística de la dinastía Chola dio lugar a un importante número de esculturas entre los siglos X y XI de nuestra era, que representaban las distintas formas del dios Shiva y otras deidades. A su vez, todas las civilizaciones de la América prehispánica conocían el uso de las aleaciones de bronce, si bien muchos utensilios y herramientas continuaban fabricándose en piedra. Un ejemplo de ello son los objetos hallados en estas zonas fabricados con aleaciones binarias cobre-plata, cobre-estaño, cobre-plomo e incluso aleaciones poco usuales de latón [145].

La utilización masiva del bronce se extendió hasta las civilizaciones romanas y fenicias, siendo sustituido paulatinamente más tarde por el hierro. Aun así, este material siguió utilizándose ampliamente para un gran número de aplicaciones, hasta que a principios de la Edad Media, la mejora de las técnicas de fusión y del conocimiento de la metalurgia del hierro permitieron la obtención de acero más barato y resistente que desplazó definitivamente al bronce en muchas de sus aplicaciones.

Hoy en día, el bronce ha perdido su primitiva importancia pero aún conserva ciertos ámbitos de aplicación bien definidos como se comentará adelante. Un ejemplo de ello es la espectacular escultura del artista Rafael Huerta que reproduce en bronce a tamaño real la secuencia de un encierro completo (Figura 3.2.1). Este trabajo lleva por nombre “Corriendo el Encierro” y ha sido ubicado recientemente en Pamplona para homenajear la tradición taurina.



Figura 3.2.1. Escultura de bronce “Corriendo el Encierro” del escultor bilbaíno Rafael Huerta situada en Pamplona. Realizada a tamaño natural por moldeo a la cera perdida.

3.2.2 CLASIFICACIÓN Y APLICACIONES

Aunque en la actualidad se denomina bronce a una gran cantidad de aleaciones base cobre, en realidad esta denominación solo debería emplearse con las aleaciones compuestas por cobre y estaño. En la mayoría de los casos, los bronce presentan además diferentes porcentajes de elementos de aleación como zinc, fósforo, níquel o plomo dependiendo de las características deseadas en el producto final [146]. Como ya se ha comentado, fue la primera aleación de importancia obtenida por el hombre. Entre sus principales aplicaciones se incluyen piezas mecánicas resistentes al desgaste y a la corrosión, instrumentos musicales de buena calidad como campanas, gongs o saxofones. También se la utiliza para fabricar cuerdas de pianos, arpas y guitarras. Durante milenios fue la aleación básica para la fabricación de armas y utensilios, siendo utilizado por orfebres de todas las épocas en joyería, medallas y esculturas. Las monedas acuñadas

con aleaciones de bronce tuvieron un protagonismo relevante en el comercio y la economía mundial a lo largo de la historia (Figura 3.2.2).



Figura 3.2.2. Diferentes objetos fabricados en bronce: (Izquierda) Monedas acuñadas a finales del siglo V por el Imperio Bizantino, (Centro) Campana Tsar de Moscú de 200 toneladas, (Derecha) Cañón Tsar (Moscú) de 40 toneladas y 890 mm de calibre.

Basándonos en su composición química, los bronce pueden ser divididos en cinco clases principales [147]:

1) Bronce común (sin aleantes):

La utilización de bronce que no contienen elementos de aleación no es muy normal ya que con la adición de pequeñas cantidades de Pb, P, Zn o Ni se mejoran notablemente las propiedades del material.

El contenido de estaño en el bronce va a propiciar que tenga una microestructura α (bronce alfa) o una microestructura compleja. Los bronce α son monofásicos y presentan una microestructura similar a la del cobre metal. Estos materiales pueden procesarse mediante forja, utilizando operaciones de laminación, trefilado, estirado y de deformación en frío en general por lo que se pueden obtener en forma de chapa, banda, alambre o barra. Sus propiedades mecánicas son función de su contenido de estaño y de la cantidad de acritud generada durante los procesos de conformado.

Por encima de un contenido en estaño del 15%, las aleaciones Cu-Sn van a presentar una microestructura compleja formada por más de una fase, lo que va a impedir su conformado mediante forja haciendo de este material fundamentalmente una aleación de moldeo. Los constituyentes de la microestructura ricos en estaño, como por ejemplo la fase δ , van a ser duros y frágiles, mientras que la solución sólida α rica en cobre de la matriz es más blanda y tenaz. Estas características hacen que se emplee este tipo de materiales en la fabricación de elementos resistentes al desgaste como por ejemplo cojinetes, casquillos, cierres, elementos de ajuste, cuerpos de válvulas y bombas. También se usan en aplicaciones electrónicas como contactos eléctricos [148]. Debido a su gran resistencia a la corrosión, los bronce son utilizados como uniones de tuberías en

sistemas de vapor y de la industria química. Los bronce con un contenido de estaño del 20%, de microestructura $\alpha + \beta$ obtenida mediante temple desde 600 °C, se han utilizado ampliamente a lo largo de la historia para la fabricación de campanas ya que, su elevado módulo de elasticidad unido a su baja capacidad de amortiguamiento dan como resultado un tono acústico adecuado para esta aplicación.

Contenidos de estaño superiores al 30% hacen que la aleación sea muy frágil por lo que estos materiales no presentan aplicaciones estructurales en la industria. Bronces con porcentajes de estaño entre 30% y 40% dan lugar a lo que se conoce con el nombre de “bronce espejular” que fue utilizado en el pasado para la fabricación de espejos y que, debido a su dureza, resistencia a la corrosión y brillo, tiene aplicaciones para recubrir otros materiales mediante procedimientos de electrodeposición.

2) Bronces al fósforo:

El fósforo en pequeñas proporciones entra en solución sólida en la matriz de bronce, dependiendo del contenido de estaño. Para mayores contenidos forma un eutéctico característico en forma de Cu_3P rico en fósforo, duro y frágil. Este elemento se utiliza como desoxidante [149], siendo adicionado en forma de fosfuro de cobre por lo que la mayoría de los bronce suele tener un contenido residual de fósforo del 0.05% al 0.10%. Cuando el contenido de fósforo se eleva por encima del 0.1% ó 0.2%, este elemento empieza a ejercer una acción sensible sobre las propiedades mecánicas del material provocando un aumento de la dureza y de la resistencia al desgaste y a la corrosión debido a la formación del compuesto Cu_3P . El contenido en P no suele sobrepasar el 0.5%.

Este tipo de bronce se utilizan en la fabricación de cojinetes donde se desea un bajo coeficiente antifricción acompañado de una alta resistencia y tenacidad. Otras aplicaciones de estos materiales son la fabricación de cable, maquinaria textil, barras de electrodo para soldadura, discos de embrague, cierres, cepillos...

3) Bronces al zinc:

El zinc rebaja el punto de fusión del bronce pero tiene poca influencia sobre sus propiedades. Las funciones del zinc son actuar como desoxidante, mejorar la fluidez durante el moldeo, desgasificar el baño y mejorar la colabilidad. Además, debido a que su precio es menor que el del estaño, abarata el producto. Se suele añadir en contenidos que fluctúan entre un 4% y un 10%. En la aleación solidificada, el zinc disminuye la proporción de fase δ con lo que aumenta la maleabilidad de la aleación aunque se reduce su resistencia al rozamiento. Estas aleaciones presentan una mayor segregación que las Cu-Sn, y a partir de un contenido del 9% de Sn sólo pueden fabricarse por moldeo. Presentan una alta resistencia a la corrosión por lo que se utilizan en artillería naval, en la

fabricación de monedas, cojinetes, válvulas en sistemas a vapor y en aplicaciones análogas de ingeniería.

Si además de añadir zinc se añade plomo, se obtiene un material con características óptimas para la fabricación de cojinetes por su facilidad de moldeo, de mecanizado y su menor precio. Estos bronce también se utilizan para fabricar componentes como tapas, válvulas y piezas, en general, en producciones masivas.

4) Bronces al plomo:

El plomo es prácticamente insoluble en la matriz de bronce, por lo que su adición da lugar a un constituyente en forma de plomo metálico blando y plástico más o menos disperso en la matriz de bronce. El plomo se aísla en forma de glóbulos cuyo tamaño y dispersión son parámetros importantes en este tipo de aleaciones. La cantidad de plomo varía entre un 1% y un 4% en las aleaciones de forja y puede llegar a ser de un 30% en las aleaciones de moldeo, aunque cantidades muy elevadas pueden dar lugar a fenómenos de segregación acusada. Añadido en bajas proporciones (menores al 7%) se emplea para mejorar la maquinabilidad y estanqueidad de las piezas coladas. Si se aumenta la cantidad de Pb, se aumenta la resistencia al desgaste debido a que el Pb actúa como lubricante, por lo que se emplea en la fabricación de cojinetes especiales (aguantan un 20% más de carga) y cojinetes de cigüeñales en coches y aviones. Además, la adición de Pb aumenta la conductividad térmica por lo que también se utilizan como disipadores.

5) Bronces al níquel:

La adición de níquel en una proporción aproximada del 1.5% provoca un aumento de la resistencia mecánica, de compacidad, de la densidad de las piezas coladas, y ayudan a controlar la segregación cuando el bronce presenta un alto contenido en plomo. Los bronce con níquel mantienen su resistencia a elevadas temperaturas y son muy resistentes al rozamiento, a la corrosión y a la erosión por agua o vapor. Su principal aplicación está en la fabricación de válvulas y bombas en contacto con líquidos calientes o cojinetes expuestos a medios corrosivos.

Porcentajes superiores de níquel entre el 3% y el 5% añadidos a aleaciones Cu-Sn-Zn, permiten realizar en estos materiales tratamientos térmicos de precipitación, alcanzando un aumento notable de las propiedades mecánicas. Estos bronce se emplean en aplicaciones generales de ingeniería en las que sea necesario valores de dureza y resistencia mecánica elevadas en combinación con una buena estabilidad y resistencia a la corrosión.

3.2.3 PROCESADO DE BRONCES

Para comprender las distintas rutas de procesamiento de los bronce primero hay que tener en cuenta ciertas características de estas aleaciones que pueden estudiarse a partir del diagrama de fases Cu-Sn (Figura 3.2.3). Para empezar, la lenta difusión del Sn en Cu provoca la existencia de un amplio campo α + líquido que conduce a un alto grado de segregación durante la solidificación produciéndose una cascada de reacciones que conducen a la aparición de diferentes fases [150]. Las transformaciones de fase continúan hasta los 400°C, temperatura por debajo de la cual las transformaciones son muy lentas, por lo que raramente se forma la fase Cu_3Sn [151].

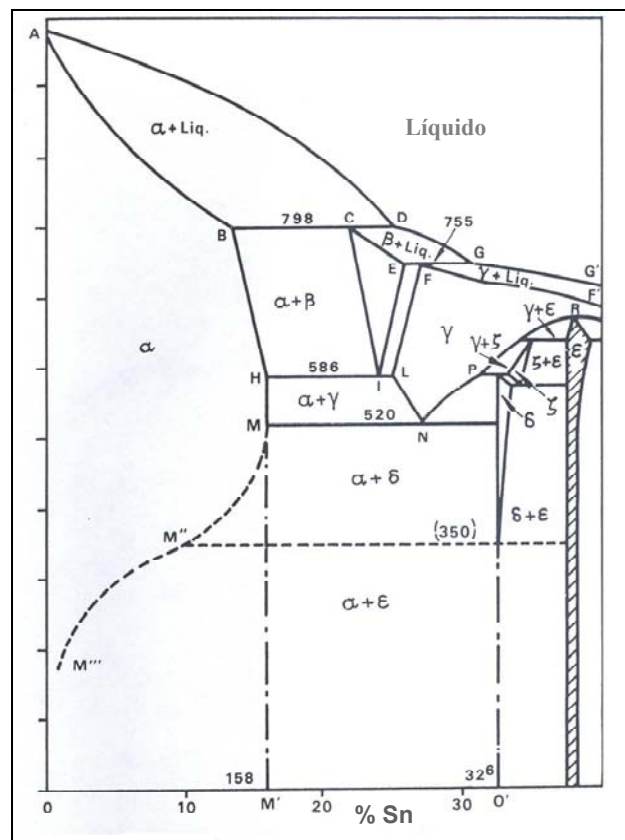


Figura 3.2.3. Diagrama de fases Cu-Sn.

La fase Cu (α) presenta una red cúbica centrada en el cuerpo y es tenaz y dúctil por lo que las aleaciones α monofásicas pueden ser trabajadas en frío. Es muy importante evitar la presencia del intermetálico $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (δ) cuando se requiere trabajar en frío el material, ya que es un compuesto muy frágil que precipita en los bordes de grano de α y provoca la aparición de fisuras durante el trabajo de la aleación. Para su eliminación, se suele realizar un recocido a 700°C durante 6 horas que disuelve la fase δ seguido de un enfriamiento rápido que inhibe su precipitación. Con este tratamiento se pueden preparar bronce α hasta un contenido del 15% de Sn.

Fundamentalmente, las rutas de conformado que se utilizan para fabricar componentes de bronce son tres, la forja, el moldeo mediante colada y la ruta pulvimetalúrgica. A continuación se detalla los fundamentos de estos tipos de conformado y algunas de sus aplicaciones.

A) Forja:

Existen dos tipos dependiendo de la proporción de Sn que contenga la aleación. Para contenidos de Sn hasta el 8% la aleación tiene microestructura α monofásica y presenta buena ductilidad siendo relativamente blanda por lo que puede ser trabajada en frío sin problemas. Un ejemplo son las monedas de bronce que se fabrican en Gran Bretaña. Por encima del 8% de Sn aparece una nueva fase denominada δ de naturaleza frágil y que hace que el bronce se agriete cuando es trabajado en frío. Aun así, estos bronce, llegando a un contenido máximo de estaño del 15%, pueden ser sometidos a un tratamiento térmico a 700°C durante un periodo aproximado de cuatro horas que permiten la disolución de la fase δ , seguido de un enfriamiento rápido para impedir la formación de la misma. Así, se consigue que estos bronce admitan ser deformados en frío sin problemas permitiendo su conformación en forma de chapa, banda, alambre y demás morfologías propias del conformado mediante forja. Este tipo de aleaciones presenta buenas características antifricción y de resistencia a la corrosión a parte de ver incrementadas sus propiedades mecánicas debido a la acritud que obtienen mediante deformación.

B) Moldeo:

Todas las aleaciones con un contenido de Sn superior al 15% presentan una microestructura bifásica por lo que no se pueden procesar mediante forja aun siendo sometidas a un tratamiento previo de solubilización de la fase δ . Para contenidos de Sn entre 15% y 20%, estos materiales presentan buenas propiedades antifricción. Mediante la adición de pequeñas cantidades de Pb se mejora notablemente la maquinabilidad de estas aleaciones, y para adiciones de entre el 5% y el 15% de Pb se obtienen buenas propiedades antifricción debido a que este elemento actúa como lubricante. Aun así, altos contenidos en Pb pueden provocar fenómenos de segregación acusados. Este problema se puede corregir añadiendo Ni en cantidades en torno al 1.5% que actúa controlando la segregación. Además, los bronce de colada suelen llevar en su composición pequeñas cantidades de P que actúa como desoxidante y Zn para mejorar la colabilidad y disminuir el punto de fusión. Por encima del 20% en estaño los bronce se van haciendo cada vez más duros a la vez que aumenta su fragilidad, por lo que no se suelen utilizar industrialmente. Si el contenido en Sn de la aleación se sitúa entre un 30% y un 40% se obtiene un material plateado muy duro y frágil que pulido es resistente al rayado.

C) Ruta pulvimetalúrgica:

Dentro de este punto se pueden englobar todas las técnicas de procesado encaminadas a la obtención de piezas a partir del polvo del material seleccionado. Ya que el moldeo por inyección de polvos está englobado dentro de este conjunto de técnicas, este epígrafe se tratara más detenidamente en el siguiente apartado (3.2.4).

3.2.4 PULVIMETALURGIA DEL BRONCE

Como se ha comentado anteriormente, mediante las técnicas pulvimetalúrgicas se fabrican piezas a partir de polvos del material, en nuestro caso polvos de bronce. Aunque existen diferentes vías para fabricar polvo de bronce, la técnica que se utiliza con mayor frecuencia es la atomización. Ésta se puede llevar a cabo de dos maneras distintas dependiendo del fluido utilizado en el proceso [152]:

- **Atomización en agua.** Este tipo de atomización se realiza proyectando agua a presión sobre una corriente del material fundido. La morfología de las partículas de polvo obtenidas de esta manera es irregular y el tamaño de partícula depende de la presión y del ángulo de incidencia con la que se aplica el fluido al metal fundido. Normalmente, los polvos de bronce fabricados están prealeados, de modo que cada partícula de polvo presenta la composición de la aleación deseada. Las composiciones más corrientes son 90%Cu-10%Sn y 85%Cu-15%Sn con adiciones ocasionales de fósforo (por encima de 0.1%) que actúa de desoxidante y mejora la sinterización. El polvo atomizado en agua se utiliza mayoritariamente para la fabricación de componentes mediante compactación de polvos y, en especial, incorporado en premezclas de bronce para la fabricación de cojinetes.

- **Atomización en gas:** En este caso el fluido empleado para romper la corriente de material fundido es un gas lo que origina que, aunque las propiedades físicas del material sean similares a las del polvo atomizado en agua, la morfología de las partículas sea esferoidal. Según como se realice la atomización se puede variar la morfología pasando de un polvo con forma nodular a otro con forma esférica cuando se cambia el tipo de atomización de vertical a horizontal respectivamente. Para lograr la forma esférica es necesario adicionar cantidades de fósforo comprendidas entre 0.2-0.45% (en forma de aleación Cu-15%P) al bronce fundido antes de la atomización. El fósforo previene la oxidación de la superficie de las partículas ya que reacciona con el oxígeno para formar P_2O_5 que es volátil a la temperatura a la que se efectúa la atomización. Esta morfología es beneficiosa para disminuir la viscosidad de las mezclas polvo-ligante usadas en PIM por lo que son los polvos más utilizados en esta técnica de procesado. La aplicación de mayor importancia de los polvos de bronce atomizados en gas es la fabricación de filtros.

De todas las técnicas pulvimetalúrgicas que existen, las más utilizadas en el ámbito industrial para la fabricación de componentes son las siguientes:

1) **“Loose sintering”**:

Consiste en sinterizar una cierta cantidad de polvo que se ha introducido previamente en una preforma sin ningún tipo de presión, vertiendo el polvo en la cavidad de modo que este se empaqueta por la acción de la gravedad. La temperatura (mediante un proceso de sinterización parcial) provoca la unión de las partículas de modo que el componente adquiere la resistencia suficiente para mantener la morfología de la preforma utilizada. Se utiliza extensamente para la fabricación de filtros siendo posible obtener distintos tamaños de poro a través de la correcta elección del tamaño de partícula del polvo.

2) **Prensado Uniaxial**:

Consiste en compactar una cierta cantidad de polvo en una matriz con la forma del componente que se pretende fabricar. El prensado se realiza con la ayuda de un punzón que transmite una presión elevada al polvo consiguiendo que sus partículas se unan mecánicamente mediante deformación consiguiendo densidades típicas entre el 80% y 90% de la densidad teórica del material.

En el caso del bronce, se puede utilizar una premezcla de polvos de cobre y estaño o bien un polvo prealeado adicionando en ambos casos entre un 0.5% y 0.75% de un lubricante orgánico en seco como ácido esteárico o estearato de zinc que ayuda a realizar una correcta extracción del compacto. El uso de polvos prealeados conduce a mejores propiedades mecánicas. Este tipo de polvos tiene un límite elástico más alto y una mayor capacidad de endurecimiento por deformación que los polvos premezclados. Por ello, la presión requerida para lograr una misma densidad en verde es más elevada. Los polvos de bronce son normalmente compactados en frío, en moldes cerrados con doble punzón (superior e inferior) para poder aplicar mejor la presión deseada. La densificación alcanzada depende de varias variables de proceso como la presión de compactación, las características del polvo o el tipo y la cantidad de lubricante, etc.

Las aplicaciones más importantes de estos materiales son la fabricación de cojinetes autolubricados, filtros porosos y componentes estructurales para aplicaciones en las que sea necesario una buena resistencia a la corrosión y al desgaste, como por ejemplo embragues de coche o piezas de motores fueraborda [153].

3) **Compactación isostática**:

Consiste en la compactación del polvo mediante la aplicación de presión a través de un fluido a temperatura ambiente (CIP) [154] o alta temperatura (HIP) [155]. Las propiedades mecánicas del material obtenido son más elevadas que las que se consiguen mediante prensado uniaxial, pero el proceso es más caro.

4) Moldeo por inyección de polvos:

Como se ha explicado con detalle anteriormente, el procesado PIM se utiliza para fabricar piezas, normalmente de pequeño tamaño, que por su complejidad no se pueden fabricar mediante las demás técnicas de procesado de una manera rentable.

Aunque existen una gran cantidad de trabajos en los que se estudia la posibilidad de fabricar componentes de cobre mediante Moldeo por Inyección de Polvos [156,157], no es tan fácil encontrar publicaciones científicas en las que se aborde el procesado PIM del bronce. Recientemente, se ha publicado un trabajo sobre la viabilidad de fabricar componentes de bronce mediante PIM utilizando un sistema ligante basado en termoplásticos [158]. Uno de los campos de aplicación de este material es la industria ornamental en la que el procesado PIM reduciría notablemente el precio del producto en comparación con técnicas como por ejemplo la microfusión [131]. Otra aplicación en la que se requieren grandes producciones de pequeños componentes de morfología complicada es la fabricación de disipadores de calor y contactos eléctricos para la industria electrónica en la que materiales como el cobre y el bronce son materiales de uso habitual [148,159]. Además, la tecnología PIM puede emplearse para la fabricación de componentes de bronce como filtros porosos [160] y cojinetes [161] que, debido a sus características, no hagan rentable su fabricación por rutas pulvimetalúrgicas tradicionales.

Todas las técnicas pulvimetalúrgicas tienen en común la necesidad de una etapa de sinterización para que las partículas de polvo se unan y se obtenga un componente denso con propiedades mecánicas aceptables. Las temperaturas de sinterización usadas típicamente para los broncees están en el rango de 760°C a 870°C. Industrialmente el tiempo total de sinterización dentro de la zona caliente puede variar de 15 a 30 minutos, dependiendo de la temperatura seleccionada en el horno, el cambio dimensional requerido, y lo que es más importante, la presencia de una estructura de granos óptima de bronce α [152]. Las atmósferas utilizadas deben ser protectoras y reductoras para activar la sinterización, ya que la reducción de los óxidos de cobre y de estaño que están rodeando cada partícula de polvo permite incrementar la velocidad de difusión de los constituyentes.

Una variante del proceso de sinterización que se puede aplicar al bronce es la sinterización en fase líquida. En éste proceso, un compacto hecho con la mezcla de dos o más tipos de polvo se sinteriza a una temperatura por debajo del punto de fusión del constituyente con un mayor punto de fusión pero por encima de la temperatura de fusión del otro constituyente. En el sistema cobre-estaño, el estaño se funde y se alea con el cobre para formar el bronce, con la consiguiente expansión del compacto. El crecimiento o contracción de éstos puede ser modificado por la adición de carbono en forma de grafito lo que permite controlar el cambio dimensional de estos sistemas.

En lo que a la resistencia a la corrosión por oxidación atmosférica se refiere, se puede pensar que los bronce pulvimetalúrgicos, debido a los poros residuales de su microestructura, son menos resistentes que los de moldeo o forja. En realidad, la aparición de productos de corrosión en la superficie sellan los poros impidiendo el avance de la oxidación hacia el interior de los componentes, lo que permite una adecuada resistencia a la corrosión y no se observa una gran diferencia de prestaciones con los materiales obtenidos mediante otras técnicas de procesado [162].

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta durante el proceso de sinterización es el tipo de polvo empleado, es decir, si el polvo es una premezcla o es un polvo prealeado, ya que el comportamiento durante el proceso no va a ser el mismo:

- **Polvos premezclados.** Los polvos de bronce premezclados o parcialmente difundidos se usan masivamente en la fabricación de cojinetes porosos autolubricados y para componentes estructurales más complejos que necesitan una mayor resistencia mecánica. Los polvos puros mezclados presentan siempre buenas propiedades para ser prensados pero, sin embargo, poseen siempre un alto riesgo de segregaciones. Cuando una premezcla de polvo de bronce es presinterizada en el rango de temperaturas desde 400°C a 750°C se obtiene una mezcla de polvos parcialmente predifundidos, de tal manera que se crea una unión metalúrgica entre el polvo de estaño y cobre. Este producto es machacado y tamizado de modo que se obtiene un tipo de polvo con propiedades similares a las de la premezcla en la sinterización, pero se minimiza la segregación.

- **Polvos prealeados.** Los polvos de bronce prealeados se utilizan para la fabricación de piezas estructurales de altas densidades por pulvimetalurgia. A diferencia de las premezclas de polvos elementales, la sinterización de bronce prealeados conduce a una mayor densificación de las piezas sinterizadas (85% a 90% de la teórica), lo que da lugar a una mayor resistencia y dureza. Además, las piezas obtenidas a partir de polvos prealeados son relativamente fáciles de trabajar debido a su excelente ductilidad. La adición de un 2% de hierro con un tamaño apropiado mejora la estructura sinterizada, dando lugar a un tamaño de grano más uniforme que mejora la resistencia mecánica y la dureza del material.

Las tres principales aplicaciones del bronce obtenido por vía pulvimetalúrgica son la obtención de cojinetes autolubricados, filtros porosos y la fabricación de algunas piezas con función estructural. A continuación se explica cada una de ellas con más detalle:

- **Cojinetes autolubricados.** Los cojinetes autolubricados son una de las aplicaciones más antiguas de los materiales porosos obtenidos por P/M, datando de la segunda mitad de los años veinte. En la actualidad estas piezas se fabrican por vía pulvimetalúrgica con un gran volumen de producción. En estos materiales la porosidad actúa como una reserva

de aceite, ya que la red de poros interconectada se encuentra rellena de un lubricante que puede llegar a constituir más del 25% del material. La misión de estos cojinetes es guiar una pieza en movimiento con la menor fricción posible. Cuando un cojinete autolubricado se calienta debido al rozamiento con el eje que lo soporta, el aceite se dilata y comienza a salir del interior de los poros permitiendo la lubricación de la pieza.

En la Figura 3.2.4 se muestra a modo de ejemplo, la gran cantidad de tipos, formas y tamaños de cojinetes que se fabrican.



Figura 3.2.4. *Diferentes tipos de cojinetes (imagen cedida por PAIB).*

La aleación más ampliamente utilizada en la fabricación de cojinetes es la CuSn 90/10 con o sin la adicción de grafito [163,164]. Los cojinetes de “bronce diluido” contienen diferentes cantidades de hierro, lo que reduce el coste de los cojinetes a expensas de la disminución de las prestaciones [165]. Para la fabricación de cojinetes de bronce, se usan mezclas de polvo de cobre electrolítico, polvo de cobre reducido o atomizado, polvo de estaño atomizado y polvos de grafito natural. Los polvos son mezclados con un lubricante como ácido esteárico, estearato de cinc o Acrawax[®] que ayuda a liberar la pieza del molde después de ser compactada y posteriormente es quemado durante el proceso de sinterización. Después de la sinterización se realiza la impregnación, manteniendo los componentes en contacto con el lubricante, normalmente aceite, en vacío.

Cada componente que presenta movimiento de rotación cuenta con un cojinete de algún tipo. Los cojinetes autolubricados pueden encontrarse en casi cualquier componente que precise movimiento, existiendo una multitud de aplicaciones en sectores como el de automoción, herramientas portátiles eléctricas, electrodomésticos, componentes electrónicos, maquinaria de oficina, equipos agrícolas y de jardinería, equipamiento marítimo, etc.

- **Filtros porosos.** Las piezas porosas obtenidas por P/M se fabrican a partir de varios tipos de polvos metálicos dependiendo de la aplicación en particular para la que estén destinadas. Los polvos metálicos más utilizados para este tipo de aplicaciones son el bronce, acero inoxidable, níquel y aleaciones base níquel, titanio y aluminio. La capacidad de lograr un estrecho control de la porosidad y del tamaño de poro es la razón principal

por la que se usan polvos metálicos en este tipo de aplicaciones, encontrándose el tamaño de poro efectivo entre 5 y 125 μm .

En la Figura 3.2.5 se observan distintos tipos de filtros de bronce fabricados por P/M con diferentes formas y tamaños.



Figura 3.2.5. Filtros porosos de bronce fabricados mediante pulvimetalurgia (imágenes cedidas por Porvair Filtration Group).

La fabricación de estos filtros se realiza normalmente por sinterización de polvo esférico de bronce, el cual es empaquetado dentro de un molde por la acción de la gravedad vertiendo el polvo en su interior, sin que sea necesario aplicar ningún tipo de presión [153]. El polvo que se utiliza en esta aplicación suele ser prealeado, estando las composiciones más utilizadas comprendidas entre el 90-92% de cobre y 8-10% de estaño.

Los filtros de bronce fabricados por pulvimetalurgia se usan como filtros de gases, aceites, refrigerantes y disoluciones químicas. Estos filtros han sido usados con éxito en vehículos espaciales para eliminar partículas con tamaños hasta de 1 μm . Los diafragmas de bronce se pueden usar para separar el aire procedente de líquidos o mezclas de líquidos si no se encuentran en forma de emulsión. Sólo los líquidos capaces de mojar la superficie del poro pueden atravesar la pieza de metal poroso.

- **Componentes estructurales.** Las piezas de bronce pulvimetalúrgicas para aplicaciones estructurales se utilizan debido a la gran resistencia a la corrosión y al desgaste que presenta el bronce. Las composiciones más típicas para este tipo de aplicaciones se sitúan alrededor de 90/10 Cu-Sn y son producidas por métodos similares a los utilizados para obtener los cojinetes autolubricados. Las principales aplicaciones son los embragues de vehículos, copiadoras, motores fueraborda y equipos de proyección de pintura.

3.3 SUPERALEACIONES

3.3.1 DESARROLLO HISTÓRICO

El término “superaleación” aparece por primera vez después de la Segunda Guerra Mundial para describir un grupo de aleaciones utilizadas en aplicaciones que requerían altas prestaciones a elevada temperatura. Se denominan superaaleaciones a las aleaciones de base níquel, base hierro-níquel y base cobalto que son generalmente utilizadas a temperaturas superiores a 700°C, temperatura a partir de la cual los aceros y aleaciones de titanio no son capaces de mantener unas propiedades mecánicas adecuadas, o como en el caso del acero, sufren una corrosión mucho más acelerada [166].

Como es bien conocido, la eficiencia de un motor a reacción o de una turbina de gas es función de la temperatura de trabajo. De este modo según se va aumentando la temperatura se consigue un incremento del rendimiento, por lo que desde este punto de vista es conveniente que la temperatura sea tan alta como sea posible [167]. El factor limitante es, por tanto, cómo se va a comportar el material cuando sea sometido a estas condiciones tan agresivas. Al elevar la temperatura, las propiedades de los materiales metálicos se ven modificadas en mayor o menor medida y los métodos de caracterización clásicos mediante ensayos mecánicos de tracción, dureza, choque y fatiga dejan de ser suficientes para proporcionar información para un correcto diseño de los componentes. Esto se debe a la aparición de nuevos fenómenos que sólo aparecen cuando se eleva la temperatura, como por ejemplo, la fluencia y los esfuerzos térmicos, o a la aceleración de otros ya existentes como la oxidación. De este modo, la búsqueda de materiales que mantengan unas propiedades aceptables bajo condiciones de trabajo sometidas cada vez a temperaturas más elevadas impulsó el desarrollo de materiales y sistemas de aleación nuevos, diseñados para poder soportar el conjunto de factores desencadenados bajo estas condiciones de trabajo.

Antes del siglo XIX los métodos utilizados industrialmente no requerían de la utilización de materiales con prestaciones muy particulares ya que las temperaturas de trabajo no alcanzaban valores cercanos al punto de fusión del acero, material industrial por excelencia. No fue hasta finales de este siglo, como consecuencia de la aparición de la técnica del vapor sobrecalentado, cuando se produjo un incremento de las temperaturas que debía soportar un material en servicio [168].

A principios del siglo XX, algunas industrias como la de refino del petróleo o la de producción de amoníaco sintético requerían temperaturas de 550°C para llevar a cabo sus procesos. Este hecho impulsó el desarrollo de las primeras aleaciones base hierro (Fe-Cr) resistentes al calor, que condujeron al descubrimiento del acero inoxidable. La adición del cromo aumentaba notablemente la resistencia a la corrosión y permitía utilizar este

En la Figura 3.3.1 se representa la temperatura para producir rotura cuando se aplica una carga de 138 MPa durante 100 horas, en función del año de disponibilidad para varias superaleaciones. Empezando con el Nimonic 80A o Inconel X como línea base se puede apreciar el moderado progreso que se había realizado con las superaleaciones de forja hasta 1953. Aleaciones de colada como el Inconel 713 y Udimet 700 provocaron otro salto en las prestaciones por lo que, a mediados de la década de los 60, las superaleaciones base níquel de moldeo se establecieron como los materiales más apropiados para ser utilizados en las zonas más exigentes de la turbina de gas sometidas a una temperatura más elevada.

El siguiente avance importante fue la solidificación direccional (DS), técnica que empieza a utilizarse para fabricar materiales de granos columnares (CGDS) para su aplicación en motores militares. A principio de los 80, los materiales CGDS ya estaban operando en turbinas de gas y aparecen las aleaciones de moldeo monocristalinas solidificadas direccionalmente (SCDS). La Figura 3.3.2 muestra la evolución de las superaleaciones en este periodo. Cabe resaltar que aunque las aleaciones de moldeo policristalinas avanzaron con la invención de la aleación MAR-M-247, durante el periodo 1960-1980, el mayor progreso se produjo para los materiales CGDS y SCDS. En la década de los 90 se ha mantenido la evolución de las superaleaciones base níquel de tipo SCDS cuya tercera generación difiere de las dos primeras en el mayor contenido de renio [171].

Desde hace 30 años, las expectativas de mejora en el comportamiento de las superaleaciones a elevada temperatura, debidas a cambios en la composición química o a la adición de nuevos elementos de aleación, no son muy grandes. Por esta razón, se lleva trabajando en paralelo desde 1960 en la producción y mejora de recubrimientos o barreras térmicas que permitan proteger las superficies de la corrosión y ayuden a reducir la temperatura que debe soportar el material alargando substancialmente la vida en servicio de los componentes.

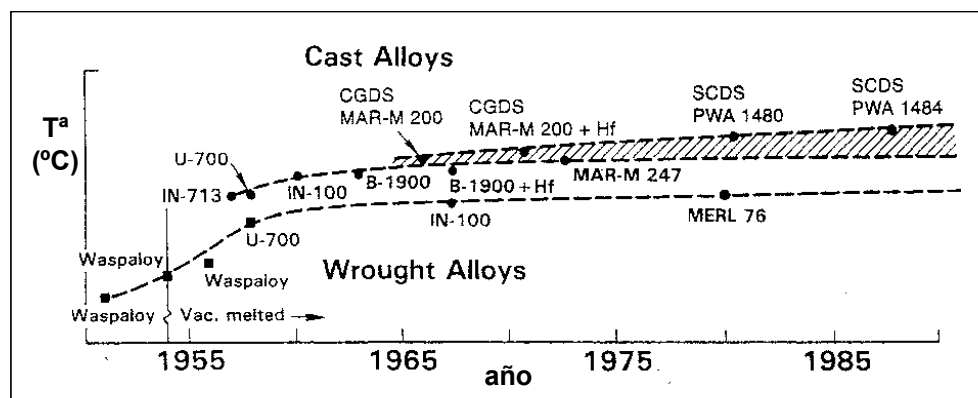


Figura 3.3.2. Resistencia a la temperatura de superaleaciones en función del año de disponibilidad [166].

La Figura 3.3.3 muestra la evolución que ha sufrido la temperatura límite de utilización de las superaleaciones durante el siglo XX. Como se puede apreciar, durante este periodo se ha conseguido incrementar notablemente la temperatura de servicio de estos materiales pasando de estar en 750°C en la década de los 40 a rebasar los 1.100°C en la década de los 90.

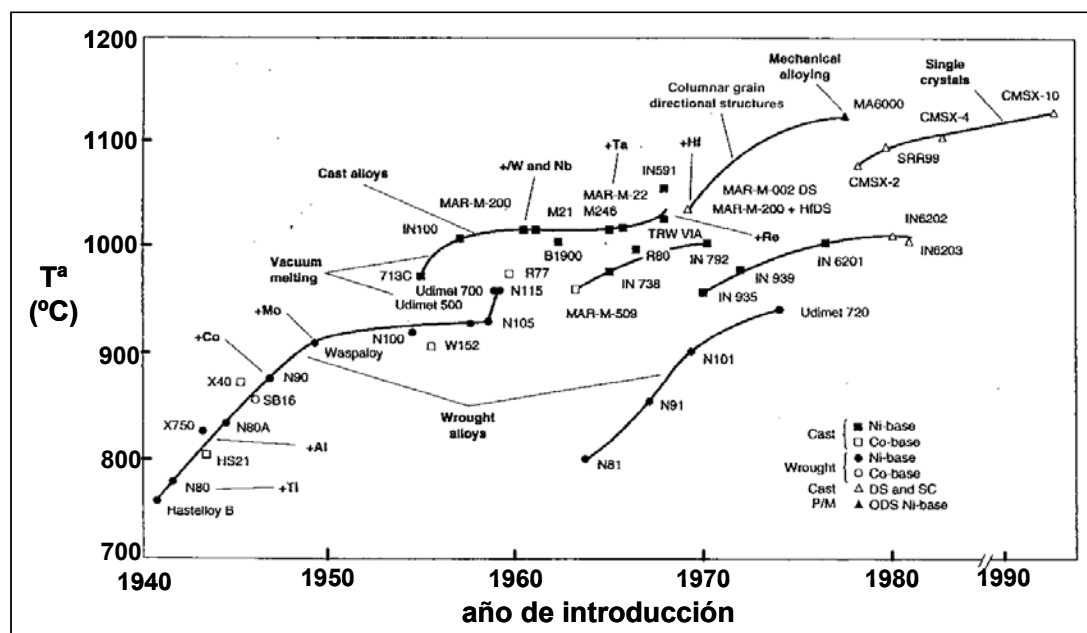


Figura 3.3.3 Evolución de la temperatura máxima que soporta una superaleación (T^a de rotura en 100 horas aplicando una carga de 140 MPa) en función del año de disponibilidad [166].

En la actualidad, todo el esfuerzo para conseguir aumentar las prestaciones de las superaleaciones está encaminado a mejorar los procesos de fabricación y los recubrimientos habiéndose quedado relegado a un segundo plano el desarrollo de superaleaciones con nuevas composiciones.

Por último cabe destacar la decisiva influencia que las altas exigencias del sector aeronáutico en general y de las turbinas de gas en particular han tenido sobre las investigaciones y el desarrollo de los materiales utilizados para aplicaciones a elevada temperatura [172].

3.3.2 CLASIFICACIÓN Y APLICACIONES

Como se ha comentado anteriormente, las superaleaciones son el conjunto de aleaciones metálicas que presentan mejores propiedades cuando es necesario trabajar a elevada temperatura. Las características especiales de este tipo de aleaciones se resumen a continuación [173]:

- Punto de fusión elevado.

- Empaquetamiento atómico compacto.
- Factor de complejidad. Solución sólida compleja que provoque endurecimiento en un rango de temperaturas amplio.
- Existencia de una o varias fases dispersas que mantengan su dureza a elevadas temperaturas permaneciendo insolubles en la matriz y presentando una fuerte cohesión con ésta.

En realidad es muy difícil que un material presente todos estos requisitos, siendo habitual llegar a soluciones de compromiso entre las propiedades del material y las condiciones necesarias para su puesta en servicio teniendo en cuenta la aplicación para la que se quiere utilizar.

Realizando una clasificación de las superaleaciones basándonos en su composición química, se pueden establecer tres grandes grupos:

1) Superaleaciones base níquel.

Son las superaleaciones más utilizadas, sobre todo cuando es necesario que la temperatura de trabajo alcance valores muy altos cercanos al rango de fusión de estos materiales y es necesario mantener unas ciertas propiedades mecánicas. Estas aleaciones pueden ser utilizadas para una fracción más alta de su temperatura de fusión que cualquier otro material disponible en la actualidad.

El níquel es el componente principal y se encarga de proporcionar una estructura austenítica gamma cúbica centrada en las caras que confiere buena ductilidad y resistencia en caliente y presenta una buena resistencia a la oxidación y a la fluencia [174]. A parte de este elemento es necesario utilizar contenidos elevados de cromo, lo que unido a la acción de otros elementos formadores de carburos que impidan la formación de carburo de cromo, permiten que el material sea resistente a la oxidación [169]. A su vez, la resistencia a la fluencia mejora con la presencia de precipitados como carburos o compuestos intermetálicos dispersos adecuadamente en la matriz para lo que es necesario adicionar elementos como Mo, W, V, Nb, Ti, Al y B. El cobalto ayuda al níquel a estabilizar la microestructura austenítica y frena el crecimiento y coalescencia de los precipitados de efecto endurecedor consiguiendo mantener unas mejores propiedades durante un tiempo más largo. El hierro abarata la aleación permitiendo sustituir una parte importante del cromo (hasta el 50%) sin que las propiedades estructurales se vean afectadas.

2) Superaleaciones base cobalto.

Además de cobalto, este grupo de superaleaciones suelen contener elevados porcentajes de Cr, Ni, W, Mo o Ta siendo esencialmente utilizadas como aleaciones de moldeo. Sus propiedades mecánicas provienen en gran medida del efecto endurecedor

que proporcionan los carburos y elementos químicos presentes en solución sólida y que componen su microestructura. Este tipo de superaleaciones se caracterizan por presentar una excelente resistencia a la fluencia hasta 900°C y muy buena resistencia al choque térmico manteniendo una resistencia a la oxidación aceptable.

Las superaleaciones de base cobalto fueron utilizadas masivamente en EEUU hasta que algunas circunstancias como la escasez de cobalto sufrida a mediados del siglo XX y el gran desarrollo de las aleaciones forjables de base níquel (que poseían mejores prestaciones que las de base cobalto de moldeo) propiciaron que perdieran importancia frente a las superaleaciones de base níquel.

3) Superaleaciones base hierro.

Este grupo de superaleaciones se desarrolló a partir de los aceros inoxidable austeníticos mediante la incorporación de diferentes elementos de aleación como C, Mo, W, Ti, Al. Hasta el momento, no ha sido posible conseguir materiales de este tipo que puedan ser utilizados de manera satisfactoria por encima de 750°C. Por este motivo, este tipo de superaleaciones solo se utilizan cuando las temperaturas de trabajo no son excesivamente elevadas constituyendo una solución económica y válida en estas condiciones.

Dentro de este grupo pueden distinguirse dos tipos diferentes. El primero son las aleaciones Fe-Cr-Ni que pueden trabajar entre 500°C y 700°C siendo una de las soluciones más económicas para este intervalo. El segundo tipo son las aleaciones Fe-Cr-Ni-Co en las que parte del Fe se sustituye por Co, lo que confiere mejores prestaciones aunque su precio se ve incrementado.

Como puede apreciarse la composición química de todas las superaleaciones es muy compleja conteniendo por lo general grandes cantidades de elementos aleantes. Muchos de estos elementos químicos, como ocurre en el caso del Ni, Co, Cr, W, Mo, Re, Hf y otros constituyentes, son a menudo caros ó estratégicos y su precio y disponibilidad a lo largo del tiempo puede variar considerablemente.

Las superaleaciones tienen una gran resistencia a la oxidación en la mayoría de los casos, pero la resistencia a la corrosión puede no ser suficiente. Para muchas aplicaciones cuando la temperatura de trabajo supera los 760°C como es el caso de las turbinas de los motores a reacción, las superaleaciones deben ser protegidas utilizando recubrimientos cerámicos. La tecnología de recubrimientos aparece de este modo como una parte integral del desarrollo y aplicación de las superaleaciones. La falta de estos recubrimientos produce una reducción substancial de la capacidad para usar estos materiales a elevadas temperaturas durante periodos de tiempo prolongados.

En lo que se refiere a las aplicaciones de estas aleaciones, cierto es que existen materiales, denominados refractarios, que poseen un punto de fusión más elevado que

las superaleaciones. El inconveniente es que estos materiales no reúnen unas propiedades mecánicas deseables para su utilización en la mayoría de aplicaciones, fundamentalmente porque su carácter inorgánico lleva asociado una gran fragilidad que es inaceptable para el diseño de componentes aeronáuticos, de la automoción o de centrales de generación de energía donde un fallo en servicio puede provocar accidentes fatales. Debido a esto, las superaleaciones son los materiales escogidos para trabajar entre 650°C y 1.110°C, intervalo de temperaturas en el que quedan patentes las carencias que los aceros inoxidable austeníticos presentan a elevada temperatura.

De este modo, tanto el intervalo de temperaturas como el de tensiones que debe soportar un material durante su vida en servicio van a ser dos factores de vital importancia a la hora de seleccionar cual es la mejor opción para una aplicación determinada. Esta elección dependerá en gran medida de la naturaleza físico-química del material, y en concreto de su punto de fusión, dato que va a condicionar la temperatura máxima de aplicación. Otro factor a tener en cuenta en el diseño de un componente es el tiempo que debe permanecer éste a elevada temperatura, de modo que al aumentar la temperatura de trabajo requerida, menor es el tiempo en servicio que puede permanecer un componente a dicha temperatura. Los ejemplos más claros son las toberas de los cohetes y misiles que están diseñados para aguantar una altísima temperatura pero sólo deben hacerlo durante un corto espacio de tiempo (inferior a una hora). No tiene sentido que un misil que va a explotar en varios minutos esté diseñado para que los materiales puedan soportar meses a esa temperatura. Para otras aplicaciones, estos tiempos de vida tan cortos no tienen sentido y es ahí donde comienza el pulso entre tiempo y temperatura. Lo ideal sería que el material soporte altas temperaturas (proporcionando altos rendimientos) durante largos periodos de tiempo, pero esto no suele cumplirse. En el caso de los motores a reacción en la actualidad se está trabajando a una temperatura superior a los 1.000°C y los componentes se diseñan para vidas en servicio de aproximadamente 1 año.

Las aplicaciones a elevada temperatura de las superaleaciones son muy numerosas y entre ellas se encuentran, por ejemplo, los componentes para la industria aeroespacial, equipos de plantas químicas y petroquímicas e industrias de generación de energía y automoción entre muchas otras. La Figura 3.3.4 muestra parte del motor F119, el último de una serie de motores a reacción militares para impulsar aviones de altas prestaciones. Las temperaturas que alcanza el gas en estos motores en la zona caliente (parte trasera del motor) puede llegar a ser de casi 1.100°C. Los componentes metálicos en estas zonas son fabricados con superaleaciones que puedan operar a estas temperaturas. Estos componentes incluyen entre otros álabes monocristalinos, discos para alta temperatura, cámaras de combustión y boquillas.

La importancia que las superaleaciones tienen en la actualidad puede observarse en el hecho de que mientras en 1950 sólo un 10% del peso de un motor a reacción estaba

fabricado con superaleaciones, en 1985 esta proporción había aumentado hasta un 50% y sigue aumentando en la actualidad.

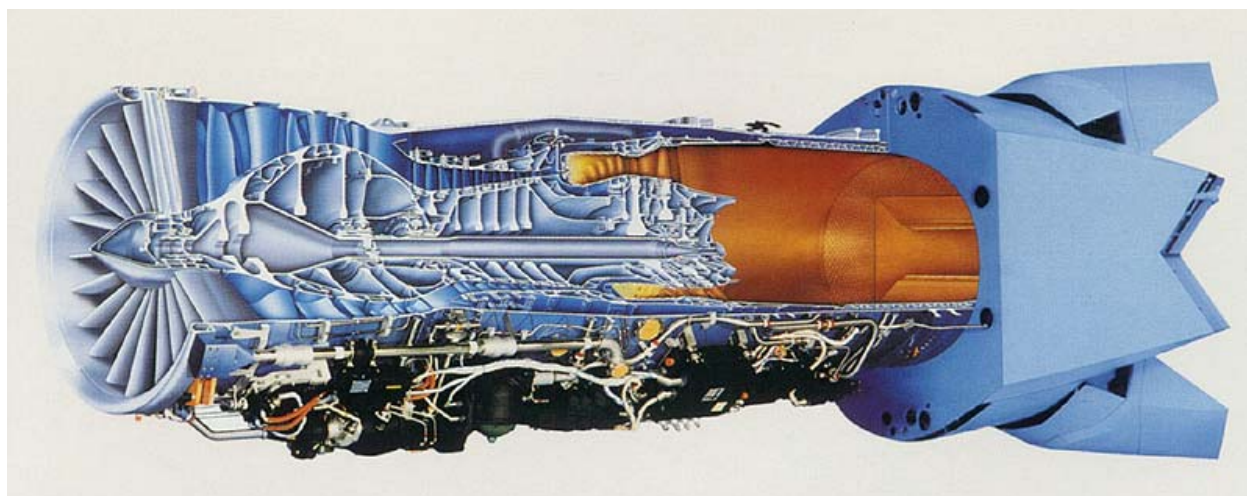


Figura 3.3.4. Motor a reacción F119 para aviones militares.

La Tabla 3.3.1 recoge algunas aplicaciones de las superaleaciones en la actualidad. Sin embargo, se debe decir que no todas las aplicaciones mostradas requieren de una capacidad para mantener buenas resistencias mecánicas a elevadas temperaturas.

Tabla 3.3.1. Algunas aplicaciones de las superaleaciones.

Turbinas de gas de la industria aeroespacial	Discos, pernos, tornillos, ejes, cajas, álabes, paletas giratorias, cámaras de combustión, postquemadores, inversores de empuje
Turbinas de vapor de plantas de generación de energía	Pernos, tornillos, alaves, conducto recalentador de gas
Componentes para la industria de automoción	Turbocompresores, válvulas de escape
Industria del procesamiento de materiales	Herramientas y moldes para trabajar a alta temperatura, moldes para la fabricación por moldeo de metales
Industria de componentes médicos	Odontología, aparatos protésicos
Componentes para vehículos espaciales	Zonas calentadas aerodinámicamente, piezas de los cohetes
Equipos de tratamientos térmicos	Bandejas, fijaciones, cintas transportadoras
Sistemas de energía nuclear	Mecanismos conductores de los equipos de control, vástagos de válvula, abrazaderas, conducciones
Industrias química y petroquímica	Válvulas, vasijas de reacción, bombas, pernos, canalizaciones de fluidos

La alta resistencia mecánica de estos materiales unida a su alta resistencia a la oxidación, los ha convertido en materiales de uso común en aplicaciones biomédicas e

incluso, en contraposición a sus condiciones normales de utilización, algunas superaleaciones son usadas como materiales criogénicos en aplicaciones espaciales.

3.3.3 PROCESADO DE SUPERALEACIONES

Algunos avances históricos en el procesado de superaleaciones han posibilitado importantes aumentos en la temperatura de operación de estos materiales. Antes de 1940, las superaleaciones fueron originalmente aleaciones base hierro trabajadas en frío (forja). En 1940, la aparición de aleaciones de moldeo de base cobalto permitió un aumento notable de las temperaturas de servicio. El desarrollo de la fusión en vacío en la década de los cincuenta permitió un mejor control de la composición química de las superaleaciones disminuyendo en gran medida la contaminación. Este hecho condujo a una revolución en las técnicas de procesado apareciendo la solidificación direccional (DS) de las aleaciones y las superaleaciones monocristalinas. En estas últimas no existen límites de grano por lo que tienen una mayor resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas ya que se reduce el número de vacantes en el material y el fenómeno de ascenso de dislocaciones se ve dificultado.

A continuación se presentan los tipos o técnicas de procesado más utilizados para la fabricación de componentes de superaleación:

A) Superaleaciones de forja

Con el desarrollo del motor a reacción nació una demanda de aleaciones que, a parte de tener buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, permitieran la producción de componentes fabricados en una sola pieza sin tener que recurrir a procesos secundarios como soldaduras u otros modos de unión. En los primeros años, las aleaciones de moldeo de cobalto se eligieron como los materiales a emplear para fabricar los componentes de las turbinas de gas. Sin embargo, los ingenieros llegaron al convencimiento de que las aleaciones de moldeo eran menos dúctiles que las de forja lo que podía representar un problema para el diseño y conformado de componentes para este tipo de aplicaciones. Las primeras superaleaciones de forja (especialmente para aplicaciones críticas) fueron de base níquel y base hierro-níquel y son empleadas todavía en la actualidad para fabricar piezas como los discos de la turbina de gas [175,176] e incluso álabes. El desarrollo de las aleaciones de forja permitió también fabricar aleaciones de base cobalto, sobre todo en forma de planchas.

Las aleaciones de forja tuvieron y todavía tienen una gran demanda para una gran variedad de aplicaciones debido a que permiten mantener un excelente control, no solo dimensional, sino también microestructural y de las propiedades del material evitando la aparición de segregaciones causadas durante el proceso de solidificación como fruto de su extensa composición química. Uno de los principales problemas de los materiales de

forja es que no todas las composiciones de aleación son posibles y, en algunos casos, el material de colada es la única vía para obtener el producto deseado.

En la siguiente figura (Figura 3.3.5) se pueden ver algunas partes de un motor a reacción fabricadas mediante forjado de superaleaciones.



Figura 3.3.5. Componentes de superaleaciones fabricados mediante forja.

La forja de las superaleaciones base níquel requiere un estrecho control tanto de las condiciones metalúrgicas como de operación y en especial se debe poner una gran atención en el seguimiento de la temperatura de la pieza a lo largo del proceso [177]. En la última mitad del siglo XX, el contenido de elementos endurecedores como Ti y Al en estos materiales fue aumentado (en detrimento del Cr) para conseguir alcanzar mejores propiedades mecánicas. El problema es que cuanto mayor era la resistencia en caliente de la aleación la forjabilidad de la misma se veía reducida. La introducción de la técnica de fusión en vacío fue la causante de que el contenido de Ti y Al pudiera aumentarse hasta los niveles en los que permanece en la actualidad. A su vez, esta técnica de fusión provoca una reducción en los niveles de oxígeno y nitrógeno eliminándose la mayoría de los óxidos y nitruros que contribuían a la pobre forjabilidad de las primeras superaleaciones base níquel endurecibles por precipitación. Éste hecho permitió fabricar por forja aleaciones con excelentes prestaciones (como la Astroloy).

Muchas de las aleaciones base cobalto no pueden ser forjadas con éxito debido a su mayor contenido en carbono lo que provoca una mayor cantidad de carburos en su microestructura que impiden su forjado. Aun así, existen aleaciones de cobalto forjadas aunque, por lo general, las presiones necesarias durante el proceso son bastante más altas en comparación con el resto de superaleaciones. Su conformado requiere normalmente de ciclos de calentamiento entre etapas sucesivas de forja para conseguir que el material recrystalice y así conseguir disminuir la presión de forjado.

B) Superaleaciones de colada

El uso de la técnica de moldeo de precisión a la cera perdida aplicada a la fabricación de componentes para las turbinas de gas para aviación ha sido la responsable de impulsar el crecimiento de la industria de moldeo por colada (investment casting). Mediante esta técnica de procesamiento es posible fabricar componentes con una forma final

bastante compleja sin la necesidad de mecanizado [178]. La Figura 3.3.6 muestra algunos ejemplos de piezas de una turbina de gas con morfologías complicadas fabricadas mediante moldeo por colada:



Figura 3.3.6. *Piezas de geometría compleja fabricadas por moldeo.*

En las aleaciones de colada, el contenido de cromo ha sido reducido a lo largo de los años para incorporar otros elementos de aleación que permitiesen aumentar las propiedades mecánicas de la aleación a altas temperaturas. En las superaleaciones base níquel, se incrementa el contenido de aluminio según se va reduciendo el de cromo. Esto permite mantener el mismo nivel de resistencia a la oxidación o incluso aumentarlo en algunos casos. Sin embargo, la resistencia a otros ataques corrosivos se reduce.

Comparativamente, las aleaciones de moldeo son intrínsecamente más resistentes que las aleaciones de forja a elevada temperatura. Además, presentan un tamaño de grano más grueso, lo que favorece la resistencia a la fluencia a elevada temperatura aunque este hecho puede también disminuir la resistencia a la fatiga [179]. Además, existe la posibilidad de fabricar componentes con una composición química hecha a medida para resistir bajo unas condiciones de temperatura específicas. Las superaleaciones de colada se utilizan en las partes calientes de las turbinas de gas para fabricar piezas como álabes y componentes estructurales ya que, cuando se requiere trabajar a las temperaturas más exigentes, las aleaciones de moldeo son las únicas que garantizan una buena durabilidad en servicio.

La mayoría de estos materiales son policristalinos (PC). En el pasado, la mayoría de las piezas fabricadas por moldeo, base níquel o base cobalto, tenían tamaños pequeños (menores de 1 Kg). Sin embargo, la mejora de los procedimientos de moldeo en conjunción con la aparición del prensado isostático en caliente (HIP) para sellar la porosidad interna, ha provocado que se puedan fabricar componentes complejos con tamaños que superan los 150 cm de diámetro y pueden trabajar a temperaturas alrededor de 1.050°C.

La otra alternativa son las aleaciones de moldeo fabricadas por solidificación direccional (DS) [180]. Sólo las superaleaciones base níquel son procesadas mediante esta técnica. Desde un punto de vista de diseño no es viable fabricar piezas muy grandes como, por ejemplo, la caja de los motores a reacción. Aun así, se ha conseguido fabricar componentes de más de medio metro de longitud (ya sean materiales columnares o monocristalinos) para grandes turbinas de gas comerciales.

Se puede diferenciar entre dos tipos de materiales de colada solidificados direccionalmente (DS):

- **Materiales de granos columnares (CGDS):** Presentan una multiplicidad de granos todos ellos alineados entre sí, normalmente paralelos al eje del componente en cuestión. Se obtienen vertiendo metal líquido en un molde cuya parte de abajo está refrigerada por agua. De este modo, se produce la solidificación en la parte inferior del molde momento en el cual éste es sacado fuera del horno permitiendo que el material solidifique direccionalmente desde la parte inferior hacia la superior.

Las buenas propiedades de los materiales solidificados direccionalmente se deben a la eliminación de cualquier límite de grano frágil orientado de manera transversal a la dirección de la carga aplicada, aumentando la vida de los componentes, entre 3 y 5 veces antes de producirse la fractura.

- **Materiales monocristalinos (SCDS):** Se obtienen haciendo crecer un grano mediante la utilización de un selector de grano. Los materiales monocristalinos presentan una excepcional resistencia porque no tienen bordes de grano [181]. Representan un nuevo avance técnico respecto de los anteriores, que les permite ser utilizados a temperaturas de servicio más elevadas [182]. Además, deja de ser necesaria la adición de los elementos de aleación encargados de aumentar la resistencia de los límites de grano (C, B, Si y Zr), lo que conduce a un aumento del punto de fusión del material. Esto hace posible llevar a cabo el tratamiento térmico de homogeneización a una temperatura más elevada sin temor a una posible fusión localizada del material. Este hecho permite una completa disolución de la fase γ' que provoca un aumento de resistencia y la posibilidad de emplear temperaturas de servicio más elevadas.

C) Pulvimetalurgia de las superaleaciones

El descubrimiento de la fusión en vacío permitió aumentar la cantidad de elementos endurecedores (sobre todo Ti y Al) y reducir el número de inclusiones y fases indeseables. Esta circunstancia provocó un aumento sustancial de la dureza, con la consiguiente reducción de la forjabilidad. Además, surgieron problemas adicionales de segregación relacionados con el contenido más alto de aleantes y la necesidad de producir barras y lingotes cada vez más grandes para fabricar discos de turbina de mayor tamaño. Una solución a estos problemas fue minimizar la segregación transformando el

metal a través de una rápida solidificación por atomización en polvo metálico y consolidar este polvo mediante métodos pulvimetalúrgicos hasta conseguir una densificación total. Por razones de calidad, normalmente se realiza sobre el producto algún tipo de forjado final o prensado isostático en caliente (HIP) que permita sellar la porosidad y alcanzar mejores prestaciones [183]. Actualmente, la mayoría de los discos de turbina de gas que se fabrican, se producen mediante extrusión de polvos seguido de forja isotérmica. Existen otras aplicaciones para las que se requiere fabricar materiales porosos, celulares o espumas de superaleación. Esto se puede conseguir mezclando el polvo con algún agente espumante como el polioximetileno [184].

En la actualidad, las técnicas pulvimetalúrgicas son muy usadas en la producción de superaleaciones. Bajo circunstancias normales mediante esta técnica sólo se procesan aleaciones base níquel. Las aleaciones P/M de base cobalto tienen mucha menor importancia y sólo se fabrican en algunas aplicaciones en las que se requiera resistencia a la corrosión o resistencia al desgaste. Por lo general, la aplicación más importante es la fabricación de discos de alta resistencia para turbinas de gas de aleaciones que presentan dificultades para procesarse mediante métodos convencionales de forja. La microestructura formada por granos de pequeño tamaño que posee el material forjado presenta un mayor límite elástico y resistencia a la fatiga producida por un bajo número de ciclos (LCF) [185].

La principal ventaja de esta técnica de procesado es que permite fabricar preformas o lingotes muy homogéneos con tamaños de grano muy finos de aleaciones base níquel altamente aleadas. Mediante la metalurgia convencional es imposible alcanzar el grado de homogeneidad ni el tamaño de grano tan fino que se obtiene mediante esta técnica. Otra ventaja importante es que, normalmente, las técnicas PM conducen a un producto con la forma y dimensiones finales sin tener que utilizar operaciones secundarias como el mecanizado que consumen tiempo y en las que se pierde una cierta cantidad de material, con lo que se reduce el consumo de materias primas y el coste de producción. Además, la utilización de esta ruta de procesado permite obtener un mejor control microestructural en comparación con las técnicas de moldeo y forja, y la utilización de un menor número de etapas de fabricación [186].

Su mayor inconveniente se debe a que, debido a la necesidad de transformar el material en forma de polvo, los componentes obtenidos mediante técnicas pulvimetalúrgicas presentan un mayor coste, lo que condiciona su uso a determinadas ocasiones en las que, o bien es imposible obtener el producto mediante otra ruta de procesado, o el producto final adquiere alguna mejora en sus propiedades que justifica su uso.

Las principales técnicas de consolidación de polvos que se utilizan para fabricar componentes de superaleación se enumeran a continuación:

1) HIP (Prensado Isostático en Caliente).

Esta ruta se utiliza tanto para la obtención de preformas como para la fabricación directa de componentes. Para realizar el proceso HIP, se preparan contenedores de acero inoxidable con la forma y dimensiones adecuadas y se rellenan de polvo. A continuación, se somete al conjunto a un proceso de prensado en caliente y se obtiene el componente o preforma deseado. Utilizando esta técnica es posible producir materiales totalmente densificados trabajándose en el rango de temperaturas entre 1.093°C y 1.204°C controlando el tamaño de grano actuando sobre la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso [187].

Una de las aplicaciones más importantes de la pulvimetalurgia en este ámbito es la fabricación de preformas de superaleación que posteriormente son procesadas mediante forja u otras técnicas complementarias para producir un producto final con propiedades mecánicas óptimas.

2) Extrusión.

Esta técnica suele utilizarse para la fabricación de preformas que luego son sometidas a un procesamiento final. Durante el proceso de extrusión, la presión ejercida sobre el material lo obliga a pasar a través de un orificio lo suficientemente pequeño para generar grandes cantidades de deformación plástica. De este modo, se produce un compacto de alta densidad mediante la unión de las partículas del polvo. Las densidades logradas suelen alcanzar el 100% de la teórica, obteniéndose una barra que puede ser cortada posteriormente y sometida a una etapa de procesamiento final. Las temperaturas características a las que se lleva a cabo el proceso se sitúan entre los 1.040°C y los 1.175°C. Para extruir el polvo es necesario que éste se introduzca en recipientes simétricos de acero inoxidable, y se extruye el conjunto.

3) Conformado por rociado ("Spray Forming").

Consiste en aplicar una corriente de polvo de superaleación fundido en una atmósfera inerte o en vacío sobre un sustrato, con el objetivo de crear un componente con la forma y tamaño deseados [188]. Mediante este proceso se pueden producir distintos tipos de formas como tubos, barras, discos y planchas. Las preformas fabricadas mediante esta técnica tienen una densidad de hasta el 99.8% de la teórica pero normalmente el material es trabajado en caliente o prensado mediante HIP hasta conseguir una densificación total que conduce a un incremento de sus propiedades mecánicas. La ventaja principal de este tipo de procesamiento frente a la pulvimetalurgia convencional es su menor coste ya que se evitan las etapas de encapsulado y de consolidación inicial del polvo. Las desventajas son la obtención de microestructuras más gruesas y la incapacidad de controlar el tamaño de las inclusiones.

4) Moldeo por Inyección de Polvos (PIM).

Como ya se ha comentado en el punto 1.1, esta técnica consiste en mezclar el polvo metálico con un ligante polimérico que permita inyectarlo en un molde. El producto moldeado compuesto por el polvo y el ligante es sometido a una serie de procesos químicos y de degradación térmica para eliminar dichos ligantes. Finalmente, es sometido a un proceso de sinterización para obtener una pieza metálica densa con la forma final deseada.

Aunque el procesado PIM es una técnica de fabricación reciente en comparación con otras rutas como el moldeo mediante colada o el trabajado por forja, se ha realizado un gran esfuerzo (y se realiza en la actualidad) para poder aplicarlo al mayor número de materiales posibles, con el objetivo de reducir costes que conlleva normalmente su utilización respecto a las demás técnicas de procesado, sobre todo cuando aumenta la complejidad del componente que se desea fabricar.

Como se ha comentado anteriormente, la principal aplicación de las superaleaciones es la turbina de gas de los motores a reacción. En la mayoría de los casos, los componentes necesarios en este tipo de aplicaciones poseen una gran complejidad estructural debiéndose evitar en su diseño las técnicas de unión, como por ejemplo las soldaduras, en la medida de lo posible. Para obtener dichas geometrías complejas se puede utilizar la técnica de moldeo con los problemas de segregación en la microestructura. Esto implica en muchos casos someter al material de forja a las operaciones de mecanizado necesarias para alcanzar la geometría final deseada lo que, teniendo en cuenta el gran coste de las materias primas, encarece notablemente el producto.

La principal ventaja del procesado mediante PIM es que las superaleaciones fabricadas, especialmente las superaleaciones base níquel de alta resistencia, no presentan los problemas de segregación asociados a los procesos de solidificación del metal. Las rápidas velocidades de solidificación asociados con los procesos de atomización de los polvos conduce a la obtención de materiales con bajo nivel de macrosegregación, composiciones libres de contaminantes y microestructuras muy finas. Estas ventajas, unidas a las que son intrínsecas a esta técnica de procesado como por ejemplo, la capacidad de producir grandes tiradas de componentes con geometrías muy complejas y bajos costes, hacen que esta técnica sea realmente atractiva para fabricar componentes de superaleación.

En la actualidad, existen una multitud de superaleaciones que han sido fabricadas con éxito utilizando la tecnología PIM. Ejemplos de ello son las aleaciones Udimet 700 [189], Merl 76, [190], GMR 235, Hastelloy X [56,191], Inconel 625 [13,192], Nimonic 90 [193], Inconel 713C y 100 [56], Astroloy LC, AF-115 [194].

3.3.4 INCONEL 718

Esta aleación fue desarrollada por la compañía International Nickel (INCO) en sus laboratorios de Suffern (New York) y de Huntington (West Virginia) en 1959. El elemento diferenciador en su desarrollo respecto del resto de superaleaciones disponibles hasta el momento, fue el uso de niobio como elemento endurecedor a elevadas temperaturas. El mecanismo de endurecimiento es la precipitación del compuesto intermetálico Ni_3Nb (fase γ'') en la matriz de níquel al realizar un tratamiento térmico adecuado [195,196]. Aunque existían otras alternativas al uso de niobio como endurecedor se comprobó que éste era único para evitar la formación de fisuras por deformación durante la fabricación de los componentes finales especialmente en aplicaciones que requerían soldadura.

En enero de 1965 la compañía General Electric decidió invertir una buena parte de sus recursos destinados a investigación para la siguiente década en el desarrollo de la aleación 718 en todas sus formas, de manera que ésta se convirtiera en el material de referencia de la industria de las superaleaciones. Esta aleación fue seleccionada para fabricar la nueva familia de motores de General Electric denominados GE-1 (que se convirtió en el corazón del motor militar TF39 y del comercial CF6) y GE-4 (para el Programa de Transporte Súper Sónico).

Todavía tuvo que transcurrir un cierto tiempo para que la aleación 718 fuera aprobada como material para la fabricación de turbinas y fue, a principios de la década de los 80, ayudada por la grave crisis de abastecimiento que estaba atravesando el cobalto, cuando se convirtió en la superaleación más importante para la fabricación de motores para aviación.

Otro hecho importante que permitió el desarrollo de la superaleación Inconel 718 fue la decisión de INCO de hacer una patente libre del material de manera que toda la comunidad interesada en las superaleaciones (productores, usuarios, universidades, laboratorios del gobierno) trabajaron de manera conjunta para hacer del In-718 un material ingenieril maduro con una gran disponibilidad y una extensa base de datos que permitiera un fácil diseño. En la actualidad la aleación Inconel 718 tiene una gran importancia y representa el 35% del tonelaje total de todas las superaleaciones que se fabrican [197].

Aunque en un principio la aleación 718 estuvo englobada dentro del grupo de las superaleaciones base hierro-níquel, en estos momentos se considera que es una aleación del grupo de las superaleaciones base níquel. Su composición química aproximada en forma de polvo se presenta en la Tabla 3.3.2.

Tabla 3.3.2. Composición química típica de un polvo de Inconel 718.

Elemento	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	C	S	N
% en peso	0,046	0,36	0,26	0,97	19,2	0,1	19,7	51,2	5,2	2,9	0,036	0,005	0,01

La microestructura de la superaleación 718 se caracteriza por ser bastante compleja. Las fases más importantes que en ella aparecen se describen a continuación [198]:

- **Matriz γ :** Presenta una estructura FCC y su composición cambia dependiendo del tratamiento térmico realizado. En particular, los niveles de Nb, Al y Ti decrecen cuando aumenta la cantidad de fases intermetálicas precipitadas.
- **Precipitados γ' :** Constituyen la fase endurecedora principal en la mayoría de las superaleaciones base níquel. Su composición es $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ y presenta una estructura FCC coherente con la matriz. La forma con la que aparece en la microestructura puede variar de esférica a cúbica con un tamaño que va desde los 10nm a los 40nm. Aunque este tipo de precipitados pueden contener cantidades significantes de Nb, este elemento aparece en niveles mucho menores que en la fase γ .
- **Precipitados γ'' secundarios:** Este tipo de precipitados son la principal fase endurecedora de la superaleación Inconel 718. Aparecen, al igual que los precipitados γ' , después de un tratamiento térmico de envejecimiento a 760°C estando presentes en una cantidad mucho más elevada que estos últimos. Su composición es Ni_3Nb y presentan una estructura BCT ordenada coherente con la matriz γ . Esta fase presenta una morfología típica en forma de disco o lenticular con tamaños variables entre 10nm y 40nm. Pueden aparecer tanto en los límites de grano como en la matriz, aunque las zonas que rodean a los precipitados δ (Ni_3Nb ortorrómbico) carecen de ellos. La nucleación de la fase γ'' depende de la concentración de vacantes en exceso existentes en la microestructura de modo que un aumento de éstas conduce a una densidad más elevada de precipitados γ'' [195]. Un proceso de sobre-maduración puede hacer que los precipitados γ'' se hagan más gruesos y que se formen en su lugar precipitados estables de la fase δ .
- **Precipitados γ'' primarios:** Un tratamiento térmico a 870°C produce una distribución extendida a lo largo de la matriz y algunos bordes de macla de estos precipitados. Su estructura, al igual que en los precipitados γ'' secundarios, es BCT ordenada. La forma también es lenticular pero en este caso el tamaño es más grueso, de unas 0.3 μm aproximadamente. Las zonas que rodean a los precipitados δ (Ni_3Nb ortorrómbico) también aparecen libres de estos precipitados, lo que indica una disminución del contenido en Nb adyacente a los precipitados δ y que la fase γ'' se forma posteriormente.
- **Precipitados δ :** A 870°C también se forma esta fase que puede presentar morfologías globulares (1 μm) o en forma de aguja (~1 a 8 μm). Su fórmula es Ni_3Nb y presenta una estructura cristalina ortorrómbica. Suele aparecer en los límites de grano aunque, a veces, aparecen algunos precipitados intergranulares. Microanálisis realizados sobre la matriz γ en los alrededores de la fase δ muestran una disminución del contenido de Nb en estas zonas superior al 50%.

- **Carburos MC:** Es otro tipo de precipitado grueso (0.5-1 μm) que se presenta en forma de grandes bloques. Su estructura es cúbica y su composición química es rica en Ti y Nb ((TiNb)C), por lo que la composición de la matriz en sus alrededores se ve empobrecida en Ti. Estos carburos se pueden formar durante el proceso de solidificación o durante un recocido a 1.038°C.

- **Precipitados Laves:** Son precipitados gruesos con morfología en forma de glóbulos irregulares (a veces alargados), que aparecen fundamentalmente en los límites de grano. Su estructura cristalina es hexagonal y su composición se puede representar mediante la fórmula $(\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})(\text{NbMoSi})$. Al igual que los carburos, esta fase se puede formar durante el proceso de solidificación o durante un recocido a 1.038°C. La presencia de esta fase causa al menos tres tipos de problemas. En primer lugar retira Nb de la matriz y reduciendo el endurecimiento potencial por precipitación de la fase γ'' . Segundo, la fase Laves funde a una temperatura menor que el resto de la matriz, por lo que puede provocar fusión localizada y porosidad durante el procesamiento del material a alta temperatura. En tercer lugar, la fase Laves es una zona débil dentro de la microestructura de manera que la ruptura del material cuando es sometido a una tensión suele iniciarse en la interfase matriz-fase Laves. Como solución a estos problemas Bouse [199] propone homogeneizar la microestructura utilizando una velocidad de calentamiento lenta entre 1.065°C y 1.180°C, o mantener la aleación durante 1 hora a 1.150°C de manera que se produzca la disolución de la fase Laves y se transforme en fase γ . Otros autores afirman que algunos elementos como el carbono y el silicio promueven fuertemente la formación de fase Laves y pueden influir en el contenido de esta fase en la aleación 718 [200].

Además de la gran cantidad de fases que aparecen en la microestructura de la aleación Inconel 718, estudios realizados por Burke et al. [198] muestran que la composición química de las distintas fases varía con el tratamiento térmico realizado y con la localización de las fases dentro de la microestructura. Este hecho, unido a las inhomogeneidades locales de la matriz hace difícil generar una modelización precisa de este material.

La secuencia de transformaciones que sufre la aleación 718 durante su calentamiento fue estudiada por Valencia et al. mediante Análisis Térmico Diferencial (DTA) [201] y se presenta a continuación:

- 1) En el intervalo 600°C-700°C se produce la precipitación masiva de las fases γ' y γ'' .
- 2) Alrededor de 800°C precipita la fase δ ortorrómbica.
- 3) En el intervalo 1.150°C-1.190°C, se produce fusión la fase Laves.
- 4) Temperatura sólidos del material a 1279°C.
- 5) Temperatura líquidos del material en torno a 1.340°C.

3.3.4.1 PROCESADO PIM DE LA SUPERALEACIÓN INCONEL 718

En los últimos quince años, han aparecido algunas publicaciones en revistas científicas y congresos respecto a la posibilidad de procesar la superaleación Inconel 718 mediante Moldeo por Inyección de Polvos. En 1993 Hens [202] estudió el procesado mediante PIM de las aleaciones Inconel 718, Inconel 625 y del acero 17-4 PH. Para su moldeo utilizó un ligante soluble en agua compuesto por polietilenglicol/acetato/polivinilbutilal y un tamaño medio de partícula de 8.19 μm . La sinterización se llevó a cabo en una atmósfera de hidrógeno a 1.310°C durante un tiempo de 12 horas alcanzando densificaciones del 96%.

Al año siguiente Hens et al. [13] publicó la continuación de su trabajo acerca del procesado PIM de las superaleaciones Inconel 718 y 625. Esta vez utilizó cuatro sistemas ligantes diferentes, uno de los cuales era el ligante soluble en agua utilizado en su anterior trabajo y los otros tres sistemas estaban basados en polietileno, polipropileno, aceites y ceras mezclados con algún tipo de surfactante como el ácido esteárico o el estearato de cinc. Todos ellos requerían de una etapa de eliminación utilizando disolventes como el heptano o tricloroetano. En el caso del Inconel 625 se obtuvieron densidades que sobrepasaban el 99% de la teórica, utilizando una atmósfera de hidrógeno y una temperatura de 1.298°C, consiguiendo unas propiedades mecánicas comparables a las del material de forja. El Inconel 718 mostró más problemas durante la sinterización cuando se utilizaba una atmósfera de hidrógeno, la cual conducía a una elevada porosidad incluso cuando se empleaban tiempos de sinterización por encima de las 17 horas. Debido a esto fue necesario llevar a cabo la sinterización en un horno de vacío que permitió alcanzar densificaciones del 98% con propiedades mecánicas que alcanzaron el 90% de aquellas especificadas para el Inconel 718 de forja [203].

Al mismo tiempo Valencia et al. [204] estudiaba la microestructura y propiedades del Inconel 625 y 718 obtenidos por PIM. Al igual que Hens, el grupo de Valencia pudo observar que el IN-718 presentaba mayores dificultades que el IN-625 durante la sinterización obteniéndose porosidades altas en atmósferas de hidrógeno. Propone que la sinterización más adecuada debe realizarse en vacío con lo que se pueden alcanzar densificaciones de hasta el 99%. En trabajos posteriores [201,205,206,207] Valencia puso todo su empeño en que el Inconel 718 fabricado por PIM cumpliera las especificaciones del sector aeronáutico, mostrando esta técnica de procesado como una vía ventajosa para fabricar componentes del motor a reacción. De este modo, el autor propone que la causa de la difícil sinterización del IN-718 es la formación alrededor de 1.170°C de la fase Laves que tiene un bajo punto de fusión y propicia la formación de porosidad durante la sinterización. Este efecto se puede corregir aumentando la velocidad de calentamiento durante el ciclo térmico, de modo que dicha fase no tenga suficiente tiempo para nuclear y crecer. A su vez este calentamiento más rápido provoca en la microestructura del material una disminución del tamaño medio de grano, con la consiguiente mejora en la resistencia

a tracción que esto conlleva. Se pudo comprobar que el uso de una etapa de prensado isostático en caliente (HIP) conseguía sellar la porosidad residual remanente en la microestructura lo que, seguido del tratamiento térmico de precipitación estipulado para este material, permitía alcanzar unas propiedades mecánicas que superaban los requerimientos mínimos para su uso en aplicaciones aeronáuticas (AMS 5596). De este modo, a falta de la realización de ensayos de durabilidad en los componentes fabricados, el material obtenido por PIM parecía idóneo para reemplazar al material de forja mecanizado ya que suponía una reducción de costes superior al 50%.

Ya en el siglo XXI Davies y Dunstan [208] estudiaron la posibilidad de cambiar el polvo prealeado que es utilizado convencionalmente en PIM por una mezcla maestra de polvos “master alloy” compuesta por polvos de níquel y hierro carbonilo para la fabricación de componentes de In-718. Los resultados mostraron cierta mejora en las propiedades del “feedstock” y se obtuvieron materiales con una microestructura parecida a los fabricados por el método convencional. También se estudió la posibilidad de utilizar una atmósfera de argón durante la sinterización obteniéndose densidades del 97%. Más recientemente Thom [56] ha presentado un trabajo acerca de la procesabilidad por PIM y propiedades mecánicas de un “feedstock” fabricado por la empresa BASF, compuesto por un ligante basado en el poliacetal que permite realizar la eliminación catalítica del ligante en una sola etapa. Las propiedades mecánicas obtenidas después de sinterización, prensado isostático en caliente y tratamiento térmico de precipitación resultaron superiores a las del material de colada y del mismo intervalo que las del material de forja.

En cuanto a la resistencia a la corrosión de la aleación In-718, los componentes obtenidos por PIM mostraron un buen comportamiento tanto en ambientes oxidantes (ácido nítrico) como reductores (hidróxido sódico) pero presentaron problemas de ataque en ácido sulfúrico y clorhídrico [209]. Cabe mencionar que tanto la aleación 718 como el resto de superaleaciones P/M sufren una oxidación selectiva de los elementos más reactivos de su composición como Ti, Al, Cr y Nb pudiendo sufrir crecimiento de grieta activado por el medio que las rodea [210].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Nylund, T. Tumberg, H. Bertilsson, E. Carlstrom, I. Olefjord, "Injection molding of gas and water-atomized stainless steel powders", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 31 (4), pp.365-373, 1995.
- [2] R.M. German, "Injection Molding of Metals and Ceramics", *Metal Powder Industries Federation*, 1997.
- [3] R.G. Cornwall and R.M. German, "An Analysis of the Powder Injection Molding Industry Global Market", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, pp.4.11-4.16, 2001.
- [4] B. Verduzco, "Starting and Managing a Profitable MIM Company", *Metal Powder Report*, pp.343-344, 1990.
- [5] P.J. Vervoort, R. Vetter, J. Duszczek, "Overview of Powder Injection Molding", *International PIM Symposium*, Penn State University, PA, USA. 1995.
- [6] J.R. Merhar. "Overview of Metal Injection Moulding", *Metal Powder Report*, pp.339-342, 1990.
- [7] Y. Wu, R.M. German, D. Blaine, "Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel", *Journal of Material Science*, vol. 37, pp.3573-3583, 2002.
- [8] J.M. Torralba, J.M. Ruiz Roman, M. Gutiérrez-Stampa, "P/M high speed steels obtained by metal injection moulding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 64, pp.387-395, 1997.
- [9] X. Qu; B. Zhu; C. Lei; B. Ye, "Powder injection molding of cemented carbides", *Materials Science Forum*, vol.426-432 (5), pp.4185-90, 2003.
- [10] F. Ahmad, "Control of defects in powder injection molded aluminium matrix composites", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 44 (3), pp. 69-76, 2008.
- [11] Weng-Cheng J. Wei, Rong-Yuan Wu, "Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp.1301-1310, 2000.
- [12] Faiz Ahmad, "Injection molding of SiC-Reinforced PM aluminium matrix composites", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 42, 3, pp. 67-73, 2006.
- [13] K.F. Hens, J.A. Grohowski, R.M. German, J.J. Valencia, T. McCabe, "Processing of superalloys by powder injection moulding", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 4, pp.137-149, 1994.
- [14] Aggarwal, G. Smid, "Powder injection molding of niobium", *Proceedings of the 2004 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, pp. 4-76-88, 2004.

- [15] Y. Wu, R. Wang, Y.Kwon, "Injection molding of HDH Titanium powder", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 42 (3), pp. 59-66, 2006.
- [16] S.K. Guha et al., "Intermetallic powders for powder injection moulding (PIM)", *Metal Powder Report*, vol. 48 (1), pp. 45, 1993.
- [17] A. Ruh, A.M. Dieckmann, R. Heldele, "Production of two-material micro-assemblies by two-component powder injection molding and sinter-joining", *Microsystem Technologies –Micro and Nanosystems- Information Storage and Processing Systems*, vol. 14 (12), pp. 1805-1811, 2008.
- [18] J. Ogando, "Big part metal monding takes off and pays off", *Design News*, pp.66-68, 2002.
- [19] T.G. Mcdougal, Fessler, H. Albra, K. Schwartzwalder. "Spark Plug Insulator", General Motors Corporation, *United States Patent 2120338*, 1938.
- [20] R.M. German, R.G. Cornwall, "Powder Injection Molding: Year 2000 Market and Industry Report", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol.37 (1), pp.40-44, 2001.
- [21] R.M. German, "A vision of the PIM Industry-Yesterday, Today and Tomorrow", *Powder Injection MoldingTechnologies*, pp.3-27, 1998.
- [22] T. Hartwig, G. Veltl, F. Petzoldt, B. Kieback, "Powders for Metal Injection Molding", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1211-1216, 1998.
- [23] Kishor M. Kulkarni, "A study of MIM feedstocks made with powders of different particle sizes", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 329-340, 1990.
- [24] L.M. Resende, A.T. Prata, A.N. Klein, "Influence of Powder Geometry on Powder Injection Molding Process Parameters", *Materials Science Forum*, vol. 416-418, pp. 347-352, 2003.
- [25] H.C. Starck, H. Meinhardt, D. Fister, "Metal and ceramic powders for injection moulding", *PIM-97*, 1997.
- [26] R.M. German, K. Hens, "Identification of the Effects of Key Powder Characteristics on Powder Injection Molding", *Powder Injection Molding Symposium - 1992*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 1-15, 1992.
- [27] R.M. German, C.M. Kipphut, "Powder selection for shape retention in powder injection molding", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 27 (2), pp. 117-124, 1991.
- [28] R. Zauner, D. Heaney, J. Piemme, C. Binet, R.M. German, "The effect of powder type and powder size on dimensional variability in PIM", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2002*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 10, pp. 191-198, 2002.
- [29] R.T. Fox, D. Lee, R.M. German, "Evaluation of Injection Molded Stainless Steel Powders", *Advances in Powder Metallurgy*, pp.359-373, 1990.

- [30] P.Suri, R.P. Koseski, R.M. German, "Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering", *Materials Science and Engineering A*, vol. 402, pp. 341-348, 2005.
- [31] R.M. German, C. Kubish, "Evaluation of injection molded 17-4 PH stainless steel using water atomized powder", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 29 (1), pp. 47-62, 1993.
- [32] L.X. Cai, R.M. German, "Powder injection molding using water atomized 316L stainless steel", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 31 (3), pp. 257-264, 1995.
- [33] M. Blomacher, "Cost Reduced Feedstocks for Metal Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy*, pp. 341-358, 1990.
- [34] Guo-Jiun Shu, Kuen-Hyang Hwang, "High Density Powder Injection Molding Compacts Prepared from a Feedstock Containing Coarse Powders", *Materials Transactions*, vol. 45 (10), pp.2999-3004, 2004.
- [35] R.M. German, "Particle Size Distribution as a Predictor of Suspension Flow Behavior", *Fundamentals of Refractory Technology American Ceramic Society*, pp. 3-38, 2001.
- [36] R.M. German, "Sintering densification for powder mixtures of varying distribution widths", *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 40 (9), pp. 2085-89, 1992.
- [37] R.M. German, "Detailed linkages of powder characteristics to properties in press-sinter processing of powder metals", *Class Presentation, Curso de verano de la Universidad Internacional Menéndez Pelayo, "Los materiales estructurales en el límite de la tecnología"*, celebrado en Santander (Cantabria) en Julio de 2006.
- [38] R.M. German, "Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures", *Metallurgical Transactions A- Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 23 (5), pp. 1455-1465, 1992.
- [39] R.M. German, "The Prediction of Packing and Sintering Density for Bimodal Powder Mixtures", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 3, pp. 1-15, 1992.
- [40] J. A. Mangels, R. M. Williams, "Injection molding ceramics to high green densities", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 62 (5), pp. 601-606, 1983.
- [41] R.M. German, "The Role of Particle Packing Density in Powder Injection Molding", *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*, vol. 5, pp. 81-110, 1993.
- [42] J. Warren, R.M. German, "The effect of powder characteristics on binder incorporation for injection molding feedstock", *Compendium on Metal Injection Molding II Metal Powder Industries Federation*, pp. 391-402, 1989.
- [43] R.M. German, "The importance of particle characteristics in powder injection molding", *Reviews in Particulate Materials*, vol. 1, pp. 109-160, 1993.

- [44] M.J. Edirisinghe, J.R. Evans, "Rheology of ceramic injection moulding formulations", *British Ceramic Transactions Journal*, vol. 86, pp.18-22, 1987.
- [45] L. Yimin, H. Baiyun, Q. Xuanhui,"Improvement of rheological and shape retention properties of wax-based MIM binder by multi-polymer components", *Transactions Nonferrous Metals Society China*, vol. 9 (1), pp. 22-29, 1999.
- [46] S. Niederhauser, "Effect of Stearic Acid addition on rheology of metal powder/polymer blends" *Thesis for the Master of Science Degree, Chalmers University of Technology*, 2000.
- [47] Liu Dean-Mo, "Effect of dispersant on the flow energy of ceramic injection molding mixtures", *Materials Science & Engineering A*, vol.A259 (1), pp. 141-144, 1999.
- [48] W.J. Tseng, "Influence of surfactant on rheological behaviours of injection-molded alumina suspensions", *Materials Science and Engineering*, vol. A289, pp. 116-122, 2000.
- [49] S.H. Morrell, "A review of the effects of surface treatments on polymer-filler interactions", *Plastics and Rubber Processing and Applications*, vol. 1, pp. 179-186, 1981.
- [50] K. Lindqvist, E. Carlström, M. Persson, R. Carlsson, "Organic Silanes and titanates as Processing Additives for Injection Molding of Ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, vol. 72 (1), pp. 99-103, 1989.
- [51] C. Ai Wah, L. Yub Choong, G. Seng Neon, "Effects of titanate coupling agent on rheological behaviours dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene", *European polymer journal*, vol. 36, pp. 789-801, 2000.
- [52] C.D. Han, T. Van Den Weghe, P. Shete, "Effects of Coupling Agents on the Rheological Properties, Processability, and Mechanical Properties of Filled Polypropylene", *Polymer Engineering and Science*, vol. 21 (4), pp. 196-204, 1981.
- [53] C. Karatas; A. Kocer; H.I. Unal, S. Saritas, "Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 152 (1), pp. 77-83, 2004.
- [54] M. Takahashi, J. Hayashi, S. Suzuki, "Improvement of the rheological properties of the zircona/polypropylene system for ceramic injection molding using coupling agents", *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5297-5302, 1992.
- [55] M.A. Omar, H.A. Davies, P.F. Messer, B. Ellis, "The influence of PMMA content on the properties of 316L stainless steel MIM compact", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 119, pp. 1-6, 2001.
- [56] A. Thom, "Metal injection moulding of nickel base superalloys for high temperature applications", *Proceedings of the 2004 European Conference on Powder Metallurgy EuroPM2004*, pp. 493-496, 2004.
- [57] L. Moballegh, J. Morshedian, M. Esfandeh. "Copper injection molding using a thermoplastic binder based on paraffin wax", *Materials letters*, vol. 59, pp. 2832-2837, 2005.

- [58] M.Y. Anwar, P.F. Messer, B. Ellis, H.A. Davies, "Injection moulding of 316L stainless steel powder using novel binder system", *Powder Metallurgy*, vol. 38 (2), pp. 113-118, 1995.
- [59] N. Chuankrerkkul, P.F. Messer; H.A. Davies, "Flow and void formation in powder injection moulding feedstocks made with PEG/PMMA binders Part 2 - Slip band model", *Powder Metallurgy*, vol. 51 (1), pp. 72-77, 2008.
- [60] Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, "Binder system for micropowder injection molding" *Materials letters*, vol. 48, pp. 31-38, 2001.
- [61] F. Allaire, B.R. Marple, J. Boulanger, "Injection molding of submicrometer zirconia: blend formulation and rheology", *Ceramics International*, vol. 20 (5), pp. 319-325, 1994.
- [62] B. Levenfeld, A. Gruzza, A. Várez, J.M. Torralba, "Modified metal injection moulding process of 316L stainless steel powders using thermosetting binder", *Powder Metallurgy* vol. 43 (3), pp. 233-237, 2000.
- [63] A. Várez, J. Portuondo, B. Levenfeld, J.M. Torralba, "Processing of P/M T15 high speed steels by mould casting using thermosetting binders", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 67, pp. 43-48, 2001.
- [64] B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, J.M. Torralba, "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 119, pp. 1-6, 2001.
- [65] K. Hens, T.J. Roche, J.A. Grohowski, "Feedstock and process for water soluble, cross-linkable precision MIM and CIM system", *Proceedings of PIM-97 Injection Moulding Congress*, pp. 80-88, 1997.
- [66] F. Petzoldt, T. Hartwig, "Review on binder and feedstock systems for PIM", *Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress*, pp. 43-49, 2000.
- [67] T. Ogawa, M. Ootani, T. Asai, M. Hasegawa, O. Ito, "Effect of inorganic binders on the properties of tic film copper conductor", *Transactions on Components, packaging, and Manufacturing Technology*, vol. 17 (4), pp. 625-630, 1994.
- [68] R.M. German, "Engineering Economics of Powder Injection Molding Component Production: Part II, Feedstock Costs", *P/M Science and Technology Briefs*, vol. 5 (3), pp. 11-16, 2003.
- [69] M. Y. Cao, B.O. Rhee, C.I. Chung, "Usefulness of the viscosity measurement of feedstock in powder injection molding", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 2, pp. 59-74, 1991.
- [70] R.M. German, "Optimization of the Powder-Binder Mixture for Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 51-65, 1989.
- [71] R-Y. Wu, W-C. J. Wei, "Torque evolution and effects on alumina feedstock prepared by various kneading sequences", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 67-75, 2000.

- [72] R. Raman, W. Slike, R.M. German, C. Whitman, "Experimental Evaluation of the Mixing Process for the Preparation of Feedstock for Powder Injection Molding", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 14 (11), pp. 166-186, 1993.
- [73] R. Raman, W. Slike, R.M. German, "Homogeneity of Mixed Feedstock in Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 5, pp. 1-16, 1993.
- [74] K. Roetenberg, R. Raman, C. Whitman, I. Snider, R.M. German, "Optimization of the Mixing Process for Powder Injection Molding", *Powder Injection Molding Symposium*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 119-130, 1992.
- [75] W-C.J. Wei, S-J. Tsai, K-C. Hsu, "Effects of mixing sequence on alumina prepared by injection molding", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1445-1451, 1998.
- [76] R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding", *Materials Letters*, vol. 46, pp. 109-114, 2000.
- [77] R. Raman, R.M. German, "Mixing of Injection Molding Feedstock Using Batch and Continuous Mixers", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 4, pp. 1-14, 1994.
- [78] P. Suri, S. V. Atre, R.M. German, J. P. de Souza, "Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock", *Materials Science and Engineering*, vol. A356, pp. 337-344, 2003.
- [79] B. Huang, S. Liang, X. Qu, "The rheology of metal injection molding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 137, pp. 132-137, 2003.
- [80] M. Khakbiz, A. Simchi, R. Bagheri, "Investigation of rheological behaviour of 316L stainless steel-3 wt-%TiC powder injection moulding feedstock", *Powder Metallurgy*, vol. 48 (2), pp. 144-150, 2005.
- [81] Wei-Wen Yang, Kai-Yun Yang, Min-Hsiung Hon, "Effects of PEG molecular weights on rheological behaviour of alumina injection molding feedstock", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, pp. 416-424, 2002.
- [82] M. Fujiyama, Y. Kagiya, "Melt rheology of high-density polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16 (12), pp. 3361-3373, 1972.
- [83] S.T. Paul Lin, R.M. German, "The influence of powder loading and binder additive on the properties of alumina injection-molding blends", *Journal of Materials Science*, vol. 29 (20), pp. 5367-5373, 1994.
- [84] R. Joseph, W.J. McGregor, M.T. Martyn, K.E. Tanner, "Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites", *Biomaterials*, vol. 23, pp. 4295-4302, 2002.

- [85] L.M. Resende, A.N. Klein, A.T. Prata, "Rheological properties of granulometric mixtures for powder injection molding", *Key Engineering Materials*, vol. 189 (1), pp. 598-603, 2001.
- [86] R.M. German, "Homogeneity effects on feedstock viscosity in powder injection molding", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77 (7), pp. 283-285, 1994.
- [87] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walkers, "An introduction to rheology", *Elsevier*, 1989.
- [88] M.M. Cross, "Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudo-plastic system", *Journal Colloid Science*, vol. 20, pp. 417-437, 1965.
- [89] A. Pinarbasi, A. Liakopoulos, "Stability of two-layer poiseuille flow of Carreau-Yasuda and Bingham-like fluids", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 57 (2-3), pp. 227-241, 1995.
- [90] A. De Waele, "Viscometry and plastometry", *Journal of Oil and Colour Chemists' Associatiol*, vol. 6 (33), pp. 33-80, (1923).
- [91] L. A. Utracki, M.R. Kamal, "The rheology of polymer alloys and blends", *Polymer Blends Handbook*, pp. 449-546, 2003.
- [92] Y. Li, B. Huang, X. Qu, "Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks", *Powder Metallurgy*, vol. 42 (1), pp.86-90, 1999.
- [93] A.W. Sisko, "The flow of lubricating greases", *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 50, pp. 1789-1792, 1958.
- [94] E.C. Bingham, "The Rheology of the Blood. V", *The Journal of General Physiology*, vol. 28, pp. 605-626, 1945.
- [95] N. Casson, "A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing INK type", *Rheology of Disperse Systems*, pp. 84-104, 1959.
- [96] C.L. Rohn, "Analytical Polymer Rheology", *Hanser Publishers, (Munich, Vienna, New York)*, 1995.
- [97] E.B. Bagley, "End corrections in the capillary flow of polyethylene", *Journal of Applied Physics*, vol. 28, pp. 624-627, 1957.
- [98] Beebhas C. Mutsuddy, "Equipment Selection for Injection Molding", *Ceramic Bulletin*, vol. 68 (10), pp. 1796-1802, 1989.
- [99] L. A. Utracki, M.R. Kamal, "Polymer Blends Forming", *Polymer Blends Handbook*, 2003.
- [100] Y. C. Lam, X. Chen, K.C. Tam, S.C.M. Yu, "Simulation of particle migration of powder-resin system in injection holding", *Transactions of the ASME*, vol. 125, pp. 538-547, 2003.
- [101] Irvin I. Rubin, "Injection Molding: Theory and Practice", *John Wiley and Sons, Inc.*, 1972.

- [102] M. Turker, C. Karatas, "Investigation of rheological properties of mechanically alloyed and turbula processed composite powder PIM feedstock by capillary rheometer", *Powder Metallurgy*, vol. 47 (1), pp. 49-54, 2004.
- [103] H.K. Lin, K.S. Hwang, "In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding", *Acta Materialia*, vol. 46 (12), pp. 4303-4309, 1998.
- [104] Y.L. Fan, K.S. Hwang, S.C. Su, "Improvement of the dimensional stability of powder injection molded compacts by adding swelling inhibitor into the debinding solvent", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39A (2), pp. 395-401, 2008,
- [105] B.K. Lograsso, R.M. German, "Thermal debinding of injection molded powder compacts", *Powder Metallurgy International*, vol. 22 (1), pp. 17-22, 1990.
- [106] Chung-King Hsu, Jinn-Shing Lee, "Decomposition of binder from a ceramic injection molding sample", *Thermochimica Acta*, vol. 367-368, pp. 335-38, 2001.
- [107] Yimin Li, Shaojun Liu, Xuanhui Qu, "Thermal debinding processing of 316L stainless steel powder injection molding compacts", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 6487, pp.1-5, 2003.
- [108] P.A.P. Wendhausen, M.C.Frdel, V.Pedroni, "Industrial Plasma Reactor for Processing MIM Parts" *Proccedings of the Powder Metallurgy PM2001 Congress*, pp. 153-158 2001.
- [109] T. Shivashankar, R.M. German, "Shape Parameter for Predicting Debinding Times of Real Shapes Produced Via PIM", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Metal Powder Industries Federation, pp. 18.31-18.44, 1997.
- [110] R.M. German, "Theory of thermal debinding", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 23 (4), pp 237-245, 1987.
- [111] M. Trunec, J. Cihlar, "Thermal removal of multicomponente binder from ceramic injection mouldings", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2231-2241, 2002.
- [112] R.M. German, "Dimensional Distortion Control Through Design and Debinding in Advanced Powder Injection Molding", *Development and Applications of Advanced Ceramics and P/M Materials*, Heinola, Finland: European Advanced Materials Institute, 1989.
- [113] H. Zhang, R.M. German, A. Bose, "Wick Debinding Distortion of Injection Molded Powder Compacts", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 26, pp. 217-230, 1990.
- [114] Yimin Li, Fena Jiang, Ligang Zhao, "Critical thickness in binder renoval process for injection molded compacts", *Materials Science and Engineering*, vol. A362, pp. 292-299, 2003.

- [115] S. Atre, R.M. German, "Strength Evolution During the Thermal Debinding of PIM Components" *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 6.89-6.102, 1999.
- [116] Y.C. Lam, Ying Shengjie, K.H. Lam, Jan Ma, K.C. Tam, S.C.M. Yu, "Investigation on thermal debinding of powder injection molding", *Materials Science Forum*, vol.437-438, pp. 129-132, 2003.
- [117] N.S. Myers, R.M. German, RM, "Supersolidus liquid phase sintering of injection molded M2 tool steel", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol: 35 (6), pp. 45-51, 1999.
- [118] R.M. German, "Manipulation of strength during sintering as a basis for obtaining rapid densification without distortion", *Materials Transactions*, vol. 42, 7, pp. 1400-1410, 2001.
- [119] R. Tandon, R.M. German, "Supersolidus-transient liquid phase sintering using superalloy powders", *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 30 (4), pp.435-443, 1994.
- [120] P.F. Murley, R.M. German, "Supersolidus sintering of coarse powders and its application to powder injection molding", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 103-120, 1989.
- [121] N. Loh, R.M. German, "Statistical Analysis of Shrinkage Variation for Powder Injection Molding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 59, pp. 278-284, 1996.
- [122] E.A. Olevsky, R.M. German, "Effect of gravity on dimensional change during sintering I. Shrinkage anisotropy", *Acta Materialia*, vol. 48 (5), pp.1153-1166, 2000.
- [123] R. Angers, K. Hajmrle, "Grain growth during sintering of a nickel-base superalloy ", *Scripta Metallurgica*, vol. 14 (6), pp. 577-581, 1980.
- [124] E. Dudrová, M. Besterčí, E. Rudnayová, "Contribution to the problem of the formation of necks between the particles in the process of sintering of compacts of copper powders", *Science of Sintering*, vol. 10 (3), pp. 217-224, 1978.
- [125] J.L. Chan, J.R. Alcock, D.J. Stephenson, "Supersolidus liquid phase sintering of moulded metal components", *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 5131-5136, 1998.
- [126] B.R. Patterson, L.A. Benson, "The effect of powder size distribution on sintering", *Progress in Powder Metallurgy*, vol. 39, pp. 215-230 1983.
- [127] In-Hyung Moon, Jeong-Keun Lee, "Relation between sinterability and initial packing density in loosely sintered copper sphere compacts", *Powder Metallurgy*, vol. 30 (4), pp. 249-254, 1987.
- [128] R.M. German, M. Bulger, "A model for densification by sintering of bimodal particle size distributions", *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 28 (3), pp. 301-311, 1992.

- [129] O. Gulsoy, O. Vayvay, S. Salman, "A new technology in production of aerospace components: powder injection molding (PIM)", *Proceedings of International Conference on Recent Advances in Space Technologies 2003*, pp. 575-578, 2003.
- [130] Leander F Pease III. "Overview of MIM in North America, World market size and forecast", *Metal Powder Report*, pp.345-354, 1990.
- [131] R.M. German, "Powder Injection Molding-Design and Applications", *Innovate Material Solutions, Inc.*, State College PA (USA), 2003.
- [132] R.M. German, "PIM breaks the \$1 billion barrier", *Metal Powder Report*, vol. 63 (3), pp.8-10, 2008.
- [133] F. Petzoldt, H. Eifert, T. Hartwig et al., "Broadening the Scope of MIM", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 22 (4), pp. 691-711, 1997.
- [134] K. Scott Weil, Eric Nyberg, Kevin Simmons, "A new binder for powder injection molding titanium and other reactive metals", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 176, pp. 205-209, 2006.
- [135] Anonymous, "Innovative Injection Moulding of Titanium", *Tijet Medizintechnik GmbH, Kiel*, pp-1-19, 2006.
- [136] J.L. Jonhson, R.M. German, "Design Capabilities of Powder Injection Molded Materials", *Journal of Advanced Materials*, vol. 37 (3), pp. 51-59, 2005.
- [137] L. Merz, S. Rath, V. Piotter, "Powder injection molding of metallic and ceramic microparts", *Microsystem Technologies*, vol. 10 (3), pp. 202-204, 2004.
- [138] V. Piotter, T. Gietzelt, L. Merz, "Micro powder-injection moulding of metals and ceramics", *Sadhana*, vol. 28, pp. 299-306, 2003.
- [139] R. Urval, S. Lee, S.V. Atre, "Optimisation of process conditions in powder injection moulding of microsystem components using a robust design method: part I. primary design parameters", *Powder Metallurgy*, vol. 51 (2), pp. 133-142, 2008
- [140] "Fine powders give micro producers the cutting edge", *Metal Powder Report*, pp. 14-17, 2004.
- [141] R.M. German, S. Ferchalk, "Metal and ceramic injection molding - Technical status and future challenges", *Proceedings of the 2005 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 4.30-4.40, 2005.
- [142] G. Schlieper, "Metal Injection Moulding for Complex PM Shapes", *International PM Directory 2006-2007*, pp. 77-84, 2007.
- [143] M.V. Fernández Martínez, "Prehistoria: El largo camino de la humanidad", *Alianza Editorial S.A.*, 2007
- [144] Alaadin Sukur, Seref Kuns, "Development of bronze production technologies in Anatolia", *Journal of Archaeological Science*, vol. 16 (3), pp. 225-231, 1989.

- [145] M.K. Dora de Grinberg, "¿Que sabían de fundición los antiguos habitantes de Mesoamérica?", *Ingenierías*, vol. VII (22), pp. 64-70, 2004.
- [146] J.R. Davis, "Introduction and overview", *ASM Handbook of Copper*, pp. 7, 2001.
- [147] J.M. Ruiz Prieto, A. Vitores Villena, "Bronces", *Metales y Aleaciones no Ferreas*, Ed. Gómez-Pardo, pp. 103, 1976.
- [148] K. Sakamoto, M. Kimura, N. Kurokawa, "Electrical contact and electrical connection device using same", *U.S. Patent N° 6830461*, 14 Dec 2004.
- [149] B. Zhao, Z. Liu, Z. Zhang, L. Hu, "Improvement of oxidation resistance of ultrafine copper powders by phosphating treatment", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 130, pp. 157-160, 1997.
- [150] J.R. Davis, "Physical metallurgy: Heat treatment, structure and properties", *ASM Handbook of Copper*, pp. 31, 2001.
- [151] N. Saunders, A.P. Miodownik, "The Cu-Sn System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 11 (3), pp. 278-287, 1990.
- [152] J.R. Davis, "Powder Metallurgy Processing", *ASM Handbook of Copper*, pp. 222, 2001.
- [153] J.R. Davis, "Powder metallurgy of copper and copper alloys", *ASM Handbook of Copper*, pp. 105, 2001.
- [154] R. Trebinski, E. Vlodarchik, J. Mikhalovski, J. Pietashevski, "Fabrication of dispersion strengthened materials by shock consolidation", *Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena. Proceedings of the 1995 International Conference*, Edited by L.E. Murr, K.P. Staudhammer, M.A. Meyers, pp. 93-8, 1995.
- [155] J. H. Wu, F. Zhang, Z. Y. Xu, J. C. Yan and X. T. Zu, "Thermal fatigue of HIPed W/Cr-bronze divertor small scale mock-ups", *Materials Science and Engineering A*, vol. 385 (1-2), pp. 59-64, 2004.
- [156] C.K Kim, C.Y. Son, D.J. Ha, "Microstructure and mechanical properties of powder-injection-molded products of Cu-based amorphous powders and Fe-based metamorphic powders", *Materials Science and Engineering A*, vol. 476, pp. 69-77, 2008.
- [157] J.L. Johnson, L.K. Tan, R. Bollina, P. Suri, R.M. German, "Evaluation of copper powders for processing heat links by metal injection moulding", *Powder Metallurgy*, vol. 48 (2), pp. 123-128, 2005.
- [158] G. Herranz, A. Várez, J.M. Torralba, B. Levenfeld, "Metal injection moulding of bronze using thermoplastic binder based on HDPE", *Powder Metallurgy*, vol. 50 (2), pp. 184-188, 2007.
- [159] R.M. German, J.L. Johnson, "Metal powder injection molding of copper and copper alloys for microelectronic heat dissipation", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 43, pp. 55-63, 2007.

- [160] R.K. Dwivedi, "Process for forming microporous metal parts", *U.S. Patent N° 6759004*, 6 Jul 2004.
- [161] S.B. Bhaduri, "A review of: "Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1992", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 9 (6), pp. 1196 – 1199, 1994.
- [162] R.M. German, L.G. Campbell, "Atmospheric oxidation corrosion of sintered artistic bronze", *Powder Metallurgy*, vol. 49 (2), pp.189-191, 2006.
- [163] ASTM Standard B 438, "Standard Specification for Sintered Bronze Bearings (Oil Impregnated)", *ASTM International*, 2008.
- [164] MPIF Standard 35, "Materials Standards for Structural Parts", *Metal Powders Industries Federation*, 2007.
- [165] ASTM Standard B 612, "Standard Specification for Iron Bronze Sintered Bearings (Oil Impregnated)", *ASTM International*, 2007.
- [166] M.J. Donachie, S.J. Donachie, "Superalloys: A Technical Guide", *ASM International*, 2002.
- [167] A.E. Oñate, "Turboreactores: Teoría, Sistemas y Propulsión de Aviones", *Editorial Aeronáutica Sumaas S.A.*, 1981.
- [168] L. Sevilla Hurtado, "Orígenes históricos del empleo tecnológico del vapor (2)", *Artículos Técnicos de www.interempresas.net*, 15/09/2004.
- [169] J.M. Ruiz Prieto, A. Vitores Villena, "Superaleaciones", *Metales y Aleaciones no Ferreas*, Ed. Gómez-Pardo, pp. 299, 1976.
- [170] E. Arnold, "The Nimonic alloys", *W. Betteridge, J. Heslop editors*, 1974.
- [171] W.S. Walston, K.S. O'Hara et al., "Rene N6: Third generation single crystal superalloy", *Superalloys*, pp. 27-34, 1996.
- [172] G.W. Meetham, "Contribution of materials to the development of the gas turbine engine", *Metallurgical and Materials Technology*, vol. 8, pp. 589-602, 1996.
- [173] J.M. Ruiz Prieto, A. Vitores Villena "Metales y aleaciones para elevadas temperaturas", *Metales y Aleaciones no Ferreas*, Ed. Gómez-Pardo, pp. 267, 1976.
- [174] A.K. Jena, M.C. Chaturvedi, "The role of Alloying Elements in the Design of Nickel-Base Superalloys", *Journal of Materials Science*, vol. 19, pp. 3121-3139, 1984.
- [175] D. Driver, D.W. Hall, G.W. Meetham, "The development of gas-turbine materials", *Applied Science Publishers*, pp.1-29, 1981.
- [176] D. Furrer, H. Fecht, "Ni-Base Superalloys for Turbine Disks", *Journal of Metals*, vol. 51, pp.14-17, 1999.
- [177] F. Turner, H.S. von Harrach, "Press Forging of Superalloys", *Materials Science Technology*, vol. 2 (7), pp.742-747, 1986.
- [178] W.L. Halleberg, "Superalloy Investment Castings-Preprocessing and Applications", *Paper CM71-160, Society of Manufacturing Engineering*, 1971.

- [179] A.D. Boyd-Lee, "Fatigue crack growth resistant microstructures in polycrystalline Ni-base superalloys for aeroengines", *International Journal of Fatigue*, vol. 21, pp. 393-405, 1999.
- [180] F.L. VerSnyder, M.E. Shank, "The Development of Columnar Grain and Single Crystal High Temperature Materials through Directional Solidification", *Materials Science Engineering*, vol. 6, pp.213-247, 1970.
- [181] R.L. Dreshfield, "Understanding Single-Crystal Superalloys", *Metal Progress*, vol. 130 (2), pp.43-46, 1986.
- [182] P.N. Quested, S. Ogersby, "Mechanical Properties of Conventionally Cast, Directionally Solidified and Single Crystal Superalloys", *Materials Science Technology*, vol. 2 (5), pp.461-475, 1986.
- [183] R.A. Stevens, P.E.J. Flewitt, "Hot Isostatic Pressing to Remove Porosity and Creep Damage", *Materials Engineering*, vol.3, pp.461-469, 1982.
- [184] P. Quadbeck, J. Kaschta, R.F. Singer, "Superalloy IN625 with cellular microstructure fabrication route and mechanical properties", *Advanced Engineering Materials*, vol. 6 (8), pp. 635-639, 2004.
- [185] J. Luo, P. Bowen, "Small and long fatigue crack growth behaviour of a PM Ni-based superalloy, Udimet 720", *International Journal of Fatigue*, vol. 26, pp. 113-124, 2004.
- [186] J.D. Destefani, "Clean P/M Superalloys", *Advances in Materials Processing*, vol. 136 (3), pp. 63-66, 1989.
- [187] M.J. Blackburn, R.A. Sprague, "Production of Components by Hot Isostatic Pressing of Nickel-Base Superalloy Powders", *Metal Technology*, vol 4, pp.388-395, 1977.
- [188] H.C. Fiedler et al., "The Spray Forming of Superalloys", *Journal of Metals*, vol.39, (8), pp.28-33, 1987.
- [189] E. Lange, N. Muller, "P/M Injection Molding Technique for Ceramic and Metal Parts. (Retroactive Coverage)", *Powder Metallurgy International*, vol. 18 (6), pp. 416-421. 1986.
- [190] E. Lange, M. Poniatowski, "P/M Injection Moulding of Metallic Turbine Parts", *Z. Werkstofftech.*, vol. 18 (10), pp. 337-344. 1987.
- [191] A. Boney, A. Mathew, R. Mastromatteo, "Metal injection moulding for automotive applications", *Metal Powder Report*, vol. 57 (3), pp. 20-23, 2002.
- [192] B. Julien, M. Després, "Metal Injection Moulding: A Near Net Shape Fabrication Method for the Manufacture of Turbine Engine Component", *In Cost Effective Manufacture via Net-Shape Processing. Meeting Proceedings RTO-MP-AVT-139*, pp.8.1-8.16, 2006.
- [193] B.N. Nobrega, W. Ristow, R. Machado, "MIM processing and plasma sintering of nickel base superalloys for aerospace and automotive applications", *Powder Metallurgy*, vol. 51 (2), pp 107-110, 2008.
- [194] W. Track, W. Smarsly, "Injection Molding of High Temperature Materials", *Powder Injection Molding Symposium*, Boulder, Colorado, USA, 1993.

- [195] V. Ramaswamy, P. R. Swann and D. R. F. West, "Observations on intermetallic compound and carbide precipitation in two commercial nickel-base superalloys", *Journal of the Less Common Metals*, vol. 27 (1), pp. 17-26, 1972.
- [196] D.F. Paulonis, J.M. Oblak, and D.S. Duvall, "Precipitation in Nickel-Base Alloy 718", *Transactions of American Society of Metals (ASM)*, vol. 62, pp. 611-22, 1969.
- [197] J.W. Brooks, "Forging of superalloys", *Materials and Design*, vol. 21, pp. 297-303, 2000.
- [198] M.G. Burke, M.K. Miller, "Precipitation in alloy 718: A combined AEM and APFIM investigation", *Superalloys 718, 625 and various Derivates*, Edited by E. Loria, pp. 337-350, 1991.
- [199] G. H. K. Bouse, "Applications of a modified phase diagram to the production of cast alloy 718 components", *Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Edited by E. Loria, pp. 69-77, 1989.
- [200] M.J. Cieslak, et. al., "The solidification metallurgy of Alloy 718 and other Nb-containing superalloys", *Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Edited by E. Loria, pp. 59-68, 1989.
- [201] A. Bose, J.J. Valencia, J. Spirko, R. Schmees, "Powder injection molding of Inconel 718 alloy", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 3, pp. 18-99, 1997.
- [202] K.F. Hens, "Advanced Processing of Advanced Materials via Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 5, pp. 153-164, 1993.
- [203] SAE International, "Aerospace Material Specification", AMS 5662G, 1993.
- [204] J.J. Valencia, T. McCabe, K. Hens, J.O. Hansen, A. Bose, "Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 625 and 718 Alloys Processed by Powder Injection Molding", *Conference on Superalloys 718, 625, 706, and Various Derivatives*, vol. 26-29, pp. 935-945, 1994.
- [205] J.J. Valencia, J. Spirko, R. Schmees, "Powder injection molding (PIM) of Inconel 718 aerospace components", *Proceedings of the Advanced Particulate Materials and Processes*, pp. 493-499, 1997.
- [206] J.J. Valencia, "Sintering effect on the microestructure and mechanical proerties of alloy 718 processed by Powder Injection Molding", *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, pp. 753-762, 1997.
- [207] J.J. Valencia, "Mechanical Properties of Powder Injection Molded Inconel 718", *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, pp. 5.107-5.118, 1998.
- [208] P.A. Davies, G.R. Dunstan, "Aerospace adds lustre to appeal of master alloy MIM feedstocks", *Metal Powder Report*, pp. 14-19, 2004.

[209] J.L. Johnson, L. King Tan, P. Suri, R.M. German, "Mechanical properties and corrosion resistance of MIM Ni-based superalloys", *Proceedings of PM2Tec 2004, Chicago*, pp. 89-101, 2004.

[210] C.F. Millar, G.W. Simmons, R.P. Wei, "Evidence for internal oxidation during oxygen enhanced crack growth in P/M Ni-based superalloys", *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 103-108, 2003.

Capítulo 4

Proceso Experimental

CONTENIDOS

4 PROCESO EXPERIMENTAL.....	123
4.1 MATERIALES.....	126
4.1.1 POLVO DE BRONCE.....	126
4.1.2 POLVO DE INCONEL 718.....	130
4.1.3 COMPONENTES DEL SISTEMA LIGANTE.....	136
4.2 PROCESO DE MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	139
4.2.1 ELECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE POLVO.....	139
4.2.1.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE.....	140
4.2.1.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE POLVO VIBRADO.....	141
4.2.2 ELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	141
4.2.2.1 MEDIDAS DEL PAR DE TORSIÓN.....	143
4.2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	143
4.2.3 MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....	145
4.2.3.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA DE POLVO CRÍTICA Y ÓPTIMA.....	146
4.2.3.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD.....	150
4.2.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO.....	151
4.3 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	152
4.3.1 MEDIDAS DE VISCOSIDAD.....	152
4.3.2 CÁLCULO DE LOS ÍNDICES DE FLUJO.....	153
4.3.3 DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO UMBRAL.....	154
4.3.4 EVALUACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....	154
4.3.5 CÁLCULO DE ÍNDICES REOLÓGICOS.....	155
4.4 MOLDEO POR INYECCIÓN.....	157
4.4.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN.....	160
4.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....	162
4.5 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....	165
4.5.1 ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES.....	165
4.5.2 ELIMINACIÓN TÉRMICA.....	167
4.6 SINTERIZACIÓN.....	169

4.6.1 DENSIDAD RELATIVA.....	169
4.6.2 CONTRACCIÓN Y CONTROL DIMENSIONAL.....	169
4.6.3 POROSIDAD.....	170
4.6.4 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL.....	170
4.6.5 NIVELES DE CARBONO Y OXÍGENO.....	171
4.6.6 DUREZA.....	171
4.6.7 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.....	171
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	172

IV

Proceso Experimental

En el procesado mediante moldeo por inyección de polvos (PIM) tienen lugar un gran número de etapas diferentes que, aunque están estrechamente relacionadas, es preciso tratar de manera independiente ya que el estudio de todo el proceso en conjunto presenta una elevada complejidad. En el capítulo anterior, donde se ha presentado el marco teórico en el cual se desarrolla este estudio, se puede observar la secuencia de las etapas que componen el proceso de producción mediante PIM (Figura 3.1.5). Partiendo de las materias primas iniciales como son el polvo metálico y los distintos materiales poliméricos que constituyen el sistema ligante, se prepara el “feedstock” con el que se fabricaran las piezas mediante moldeo por inyección. La caracterización correcta de todos los componentes por separado y del “feedstock” es una tarea muy importante antes de comenzar la producción, ya que va a indicar si dichos materiales poseen las características adecuadas para poder ser moldeados. Una vez que se determina que el “feedstock” es susceptible de ser inyectado y se comienza la producción, llega la hora de optimizar cada una de las etapas que componen el proceso (moldeo por inyección, eliminación del ligante y sinterización) teniendo en cuenta que todas están interrelacionadas. Por último, la caracterización del producto final permite conocer las propiedades del material fabricado permitiendo seleccionar las condiciones de procesado más satisfactorias, delimitando sus campos de aplicación y permitiendo un correcto diseño.

En la Figura 4.1 se muestra un diagrama de proceso con las distintas etapas de la tecnología PIM y las propiedades que es necesario evaluar desde el punto de vista experimental para realizar un correcto control del proceso que conduzca a un sistema de producción satisfactorio.





Figura 4.1. Diagrama de proceso de la tecnología PIM indicando los parámetros experimentales que es necesario estudiar en cada una de las etapas.

4.1 MATERIALES

4.1.1 POLVO DE BRONCE

El presente estudio se ha realizado utilizando tres tipos distintos de polvo de bronce 90Cu/10Sn por ser esta composición una de las más ampliamente utilizadas en la industria. Uno de los polvos fue suministrado por la compañía Osprey Metal Ltd, por lo que será denominado mediante el nombre “OSP”. Los otros dos polvos, fueron suministrados por la compañía Pometon y serán denominados “W50” y “W100”.

Utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo Philips XL30 se observaron los tres tipos de polvo para determinar la morfología y el tamaño de sus partículas. La Figura 4.1.1 muestra las micrografías realizadas de los polvos con la misma magnificación. Se puede observar que el polvo denominado “OSP” presenta una morfología esférica y un tamaño de partícula menor de 25 μm . La superficie del polvo aparece bastante limpia y no se encontraron satélites ni aglomerados de partículas como resultado de una incorrecta atomización. La forma esférica de las partículas es fruto de que el método de fabricación utilizado para este polvo fue la atomización en corriente de gas, lo que provoca la esferoidización de las partículas. Como se explicó en el apartado 2.1.3, el polvo “OSP” presenta el tamaño y la morfología más comúnmente utilizadas en la tecnología de moldeo por inyección de polvos por los beneficios que su uso conlleva [1].

Los otros dos polvos denominados W50 y W100 se fabricaron mediante atomización en agua por lo que ambos presentan morfología de partícula irregular. Su principal diferencia radica en el tamaño de partícula del polvo, que en el caso del polvo W50 es menor de 40 μm mientras que en el caso del W100 es bastante mayor. En la Figura 4.1.1 se puede observar que el polvo W50 está compuesto por partículas de polvo bastante fino pero también aparecen partículas de hasta 100 μm . Esta gran diferencia en el tamaño de las partículas no parece producirse en el caso del polvo W100, aun presentando partículas con un tamaño de hasta 200 μm .

Los diagramas que muestran la distribución de tamaños de partícula de los tres polvos también aparecen en la parte derecha de la Figura 4.1.1, junto a la micrografía que corresponde a cada tipo de polvo. Las medidas se realizaron mediante barrido de un haz láser utilizando un equipo de la marca Fritsch modelo Analysette 22, para lo que fue necesario utilizar agua como dispersante. Se puede observar que en el caso del polvo Pometon W50, aunque el 96.5% del polvo posee un tamaño inferior a 50 μm , existe un bajo número de partículas de polvo que presentan tamaños bastante más gruesos de hasta 100 μm , aproximadamente.

Los resultados obtenidos están en consonancia con lo anteriormente observado mediante microscopía electrónica de barrido y con los datos proporcionados por las compañías suministradoras. Si se comparan las distribuciones granulométricas de los tres

polvos (Figura 4.1.2) se puede observar que los polvos OSP y W50 presentan un tamaño medio de partícula muy similar mientras que el tamaño del polvo W100 es notablemente mayor.

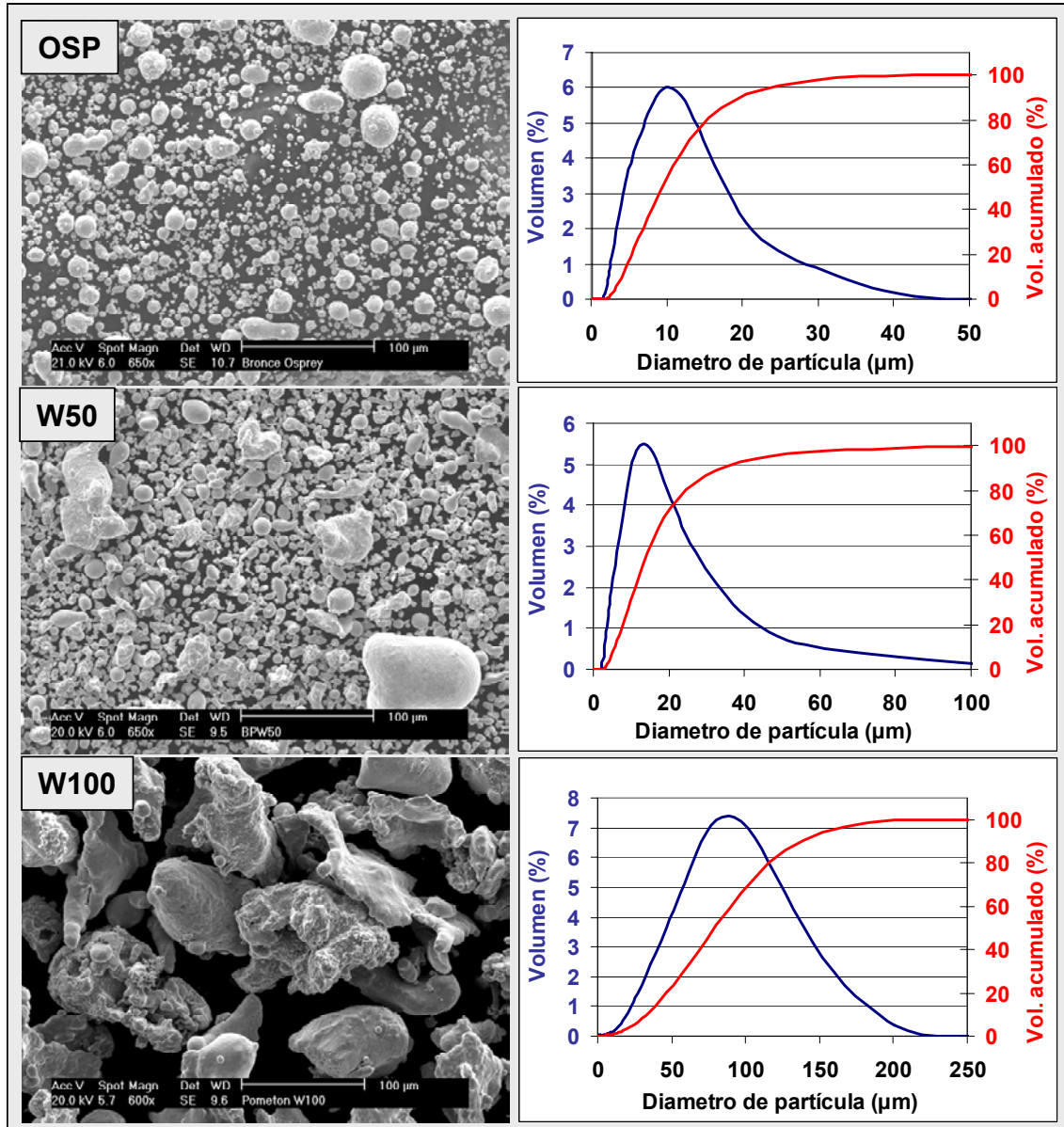


Figura 4.1.1. Izquierda: Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los tres polvos de bronce utilizados en este trabajo; Osprey (650X), W50 (650X) y W100 (600X). Derecha: Distribución de tamaños de partícula de los tres polvos de bronce.

Las principales características y la composición química de los polvos han sido recogidas en la Tabla 4.1.1. Uno de los parámetros más importantes junto al tamaño medio de partícula (d_{50}) es el parámetro de distribución de la pendiente (Sw). Este parámetro hace referencia a la anchura de la distribución de tamaños de partícula de un determinado polvo. De este modo, valores bajos de este parámetro (1 ó 2) se

corresponden con distribuciones anchas y, por el contrario, valores altos (>5) se corresponden con distribuciones estrechas.

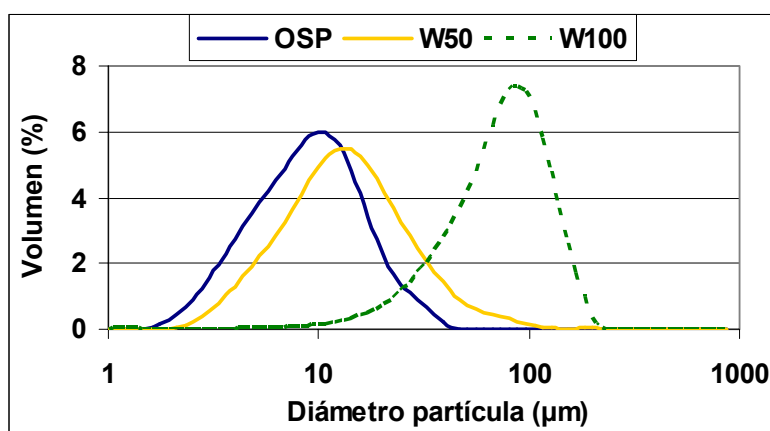


Figura 4.1.2. Distribución de tamaños de partícula de los tres polvos de bronce utilizados en este estudio medidos con la ayuda de un analizador de tamaño de partícula mediante barrido de un haz láser.

Tabla 4.1.1. Características principales y composición química de los tres polvos de bronce.

		OSP	W50	W100
Densidad gr/cm³	Real	8,85	8,82	8,82
	Aparente	4,55	3,91	3,54
	Vibrado	5,20	5,20	4,63
Diámetro Partícula (μm) Vol. % >	2	99,6	100,0	99,8
	5	81,2	92,0	99,7
	10	43,5	66,1	99,0
	25	3,9	17,6	93,9
	50	0,0	3,5	75,2
	75	0,0	1,2	50,7
	90	0,0	0,6	36,2
Distribución Pendiente	d10:	3,88	5,43	31,46
	d50:	9,05	13,18	75,71
	d90:	18,79	32,46	131,80
	Sw	3,74	3,30	4,11
Composición Química % peso	Cu	89,5	90	90
	Sn	10,3	10	10
	P	0,2	0	0
	C	0,003	0,040	0,002
	S	0,003	0,004	0,004
	O	0,618	0,267	0,066
	N	0,001	0,003	0,013

Los valores que aparecen en la Tabla 4.1.1 muestran que el polvo W50 presenta la distribución más ancha mientras que, al contrario de lo que puede parecer al observar el gráfico que muestra la distribución de tamaños (Figura 4.1.2), el polvo W100 posee la distribución de tamaños de partícula más estrecha. Según la bibliografía, polvos que

muestran valores intermedios comprendidos entre 4 y 5 presentan una mayor dificultad de procesado por MIM [2].

En la Tabla 4.1.1 también se presentan los diferentes valores de densidad más representativos para caracterizar un polvo metálico en la tecnología MIM. Los valores de densidad real de los tres polvos se midieron utilizando un picnómetro de helio modelo Micromeritics Accupyc 1330 obteniéndose en los tres casos valores muy similares al valor de densidad teórico del bronce 90/10. La densidad aparente se determinó según la norma MPIF 04:1985 (Metal Powder Industries Federation) utilizando un flujometro Hall [3]. La densidad del polvo vibrado ("Tap Density") se calculó en función a la norma MPIF 46:1986 (Metal Powder Industries Federation) [4].

Como muestra la Tabla 4.1.1, la composición química de los tres polvos es muy parecida diferenciándose únicamente en que el polvo atomizado en gas (OSP) presenta un pequeño contenido en fósforo debido a que, para obtener una morfología de partícula esférica en este material, es necesario adicionar un contenido entre el 0.2% y el 0.45% en peso de este elemento [5]. Los contenidos en carbono, azufre, oxígeno y nitrógeno de los tres polvos se determinaron con la ayuda de dos equipos, un analizador de carbono LECO CS-200 y un analizador de oxígeno LECO TC-500. El contenido de carbono es bajo en los polvos OSP y W100 y aumenta en el caso del W50. El contenido en oxígeno aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula y el área superficial del polvo se hace más grande.

La Figura 4.1.3 muestra la micrografía obtenida en el MEB de la sección del polvo OSP utilizando electrones retrodispersados. Las zonas claras y oscuras que aparece en la sección interna de las partículas de polvo forman una microestructura dendrítica presentando una composición diferente de Sn, fruto de la gran segregación que experimenta el material al enfriarse desde el estado fundido.

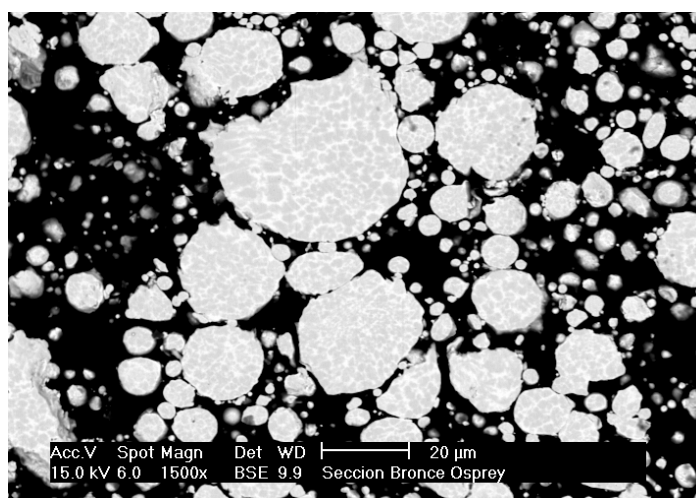


Figura 4.1.3. Micrografía de la sección del polvo OSP obtenida por microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersados (1500X).

4.1.2 POLVO DE INCONEL 718

La superaleación elegida fue el Inconel 718, material que combina buenas prestaciones a elevada temperatura con una gran resistencia a la corrosión. Debido a ello, esta superaleación se utiliza con una mayor frecuencia en la fabricación de componentes aeronáuticos en las zonas calientes de los motores a reacción y en otras aplicaciones que requieran una vida en servicio bajo condiciones de trabajo severas.

Para realizar el trabajo de investigación que a dado lugar a esta Tesis Doctoral, se utilizaron cuatro polvos con una composición química similar (Tabla 4.1.2), todos ellos dentro de los límites composicionales que se especifican en la bibliografía para la superaleación Inconel 718 [6]. Los contenidos en oxígeno varían según el tamaño de partícula del material en función del área superficial del polvo.

Tabla 4.1.2. Composición química de los cuatro polvos de Inconel 718.

POLVO	C	Mn	Si	S	Cr	Ni	Mo	Al	Ti	Co	B	Cu	Fe	Nb	N	O
Inco1	0,045	0,01	0,13	0,001	17,0	51,5	3,00	0,64	1,00	-	0,003	0,01	22,00	5,10	0,002	0,054
Inco2	0,052	0,10	0,32	0,008	18,4	53,4	3,06	0,40	0,82	0,02	-	0,05	18,10	4,94	0,008	0,025
Inco3	0,046	0,14	0,10	0,004	18,8	53,5	3,03	0,57	1,04	0,26	0,005	0,02	17,46	5,02	0,002	0,014
Inco4	0,029	0,05	0,08	-	18,1	50,2	3,20	0,39	0,93	-	0,002	0,06	21,65	5,30	0,002	0,010

Los cuatro tipos de polvo se escogieron de modo que todos presentaran distribuciones de tamaño de partícula distintas que se fueran solapando sucesivamente. De este modo, se denominaron Inco1, Inco2, Inco3 e Inco4 en función del tamaño medio de partícula de modo que el Inco1 presenta el tamaño menor y el Inco4 el mayor. Los cuatro polvos se fabricaron mediante atomización en gas y fueron suministrados por *Osprey Metals Ltd.* en el caso de los polvos Inco1 y 4 y por la empresa *Carpenter* para los polvos Inco2 y 3.

La Figura 4.1.4 muestra las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los cuatro polvos de Inconel 718 y su distribución de tamaños de partícula. Como puede observarse todos los polvos presentan una morfología prácticamente esférica aunque en el caso del polvo Inco3 algunas partículas parecen tener formas irregulares, como si varias partículas estuvieran unidas entre sí formando aglomerados con un tamaño de partícula bastante mayor al suministrado por el fabricante. Este hecho parece ser debido a un proceso de atomización incorrecto que ha provocado que las partículas se suelden antes de enfriar.

La Figura 4.1.5 muestra una micrografía del polvo Inco3 a mayores aumentos, en la que puede observarse que las partículas de polvo no se han formado correctamente, quedando unidas y formando aglomerados de mayor tamaño. Este hecho provocó que este tipo de polvo presentase una distribución de tamaños de partícula diferente y un tamaño de partícula medio mayor en comparación con los valores inicialmente proporcionados por la empresa suministradora.

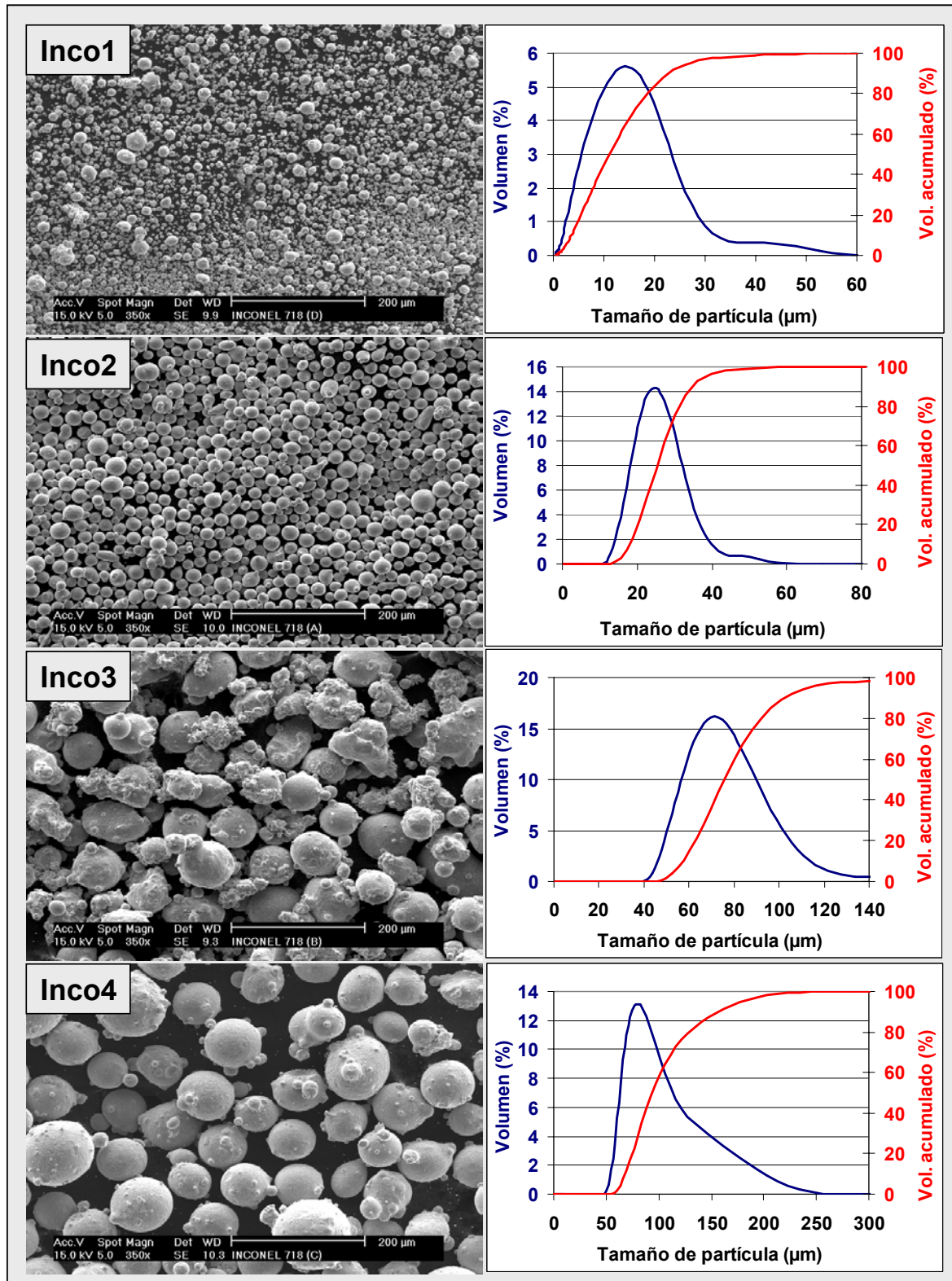


Figura 4.1.4. Izquierda: Micrografías obtenidas mediante MEB de los cuatro polvos de Inconel 718 utilizados en este trabajo; Inco1 (350X), Inco2 (350X), Inco3 (350X) e Inco4 (350X). Derecha: Distribución de tamaños de partícula de los cuatro polvos de Inconel 718.

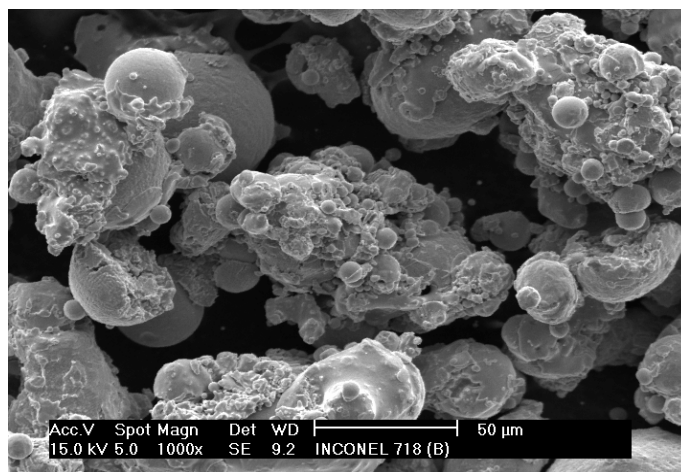


Figura 4.1.5 Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido del polvo de Inconel 718 denominado en este estudio Inco3 (1000X).

En la Figura 4.1.6 se comparan las distribuciones de tamaño de partícula de todos los polvos de superaleación utilizados en este trabajo. Se puede apreciar que la línea gris de puntos correspondiente al polvo Inco3 debería aparecer entre las curvas de los polvos Inco2 y 4. En realidad, la curva está desplazada hacia la derecha mostrando una distribución parecida a la que corresponde al polvo Inco4.

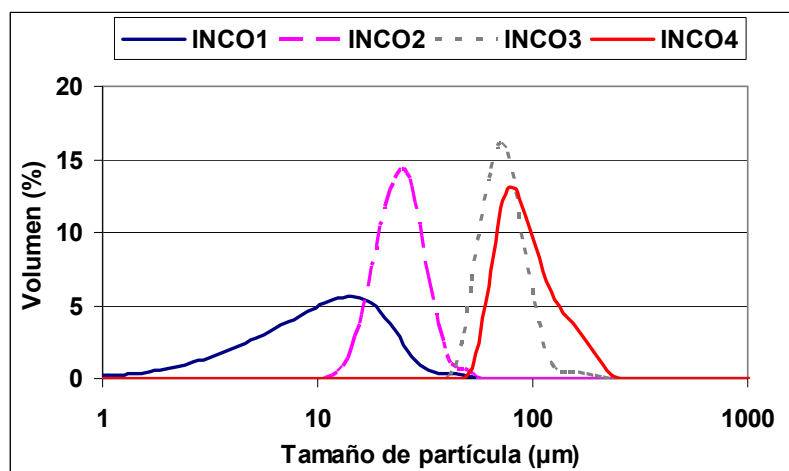


Figura 4.1.6. Distribución de tamaños de partícula de cuatro polvos de Inconel medidos con un analizador de tamaño de partícula mediante barrido de un haz láser.

La Tabla 4.1.3 recoge algunas características de los polvos de Inconel 718 utilizados en este estudio. Todos estos parámetros se calcularon de manera análoga y empleando los mismos equipos que los presentados anteriormente para los polvos de bronce en el apartado anterior. Las densidades de los cuatro polvos presentan valores muy cercanos a la densidad teórica del material (8.19 gr/cm^3) lo que indica que las partículas son densas y presentan niveles bajos de porosidad. La densidad aparente fluctúa dependiendo del tamaño de partícula del polvo. El polvo denominado Inco1 presenta el valor más bajo de

densidad aparente debido a que su área superficial es mayor, lo que ocasiona un aumento de la fricción entre las partículas del polvo. Este hecho provoca que el polvo Inco1 muestre mayores dificultades de empaquetamiento que el resto.

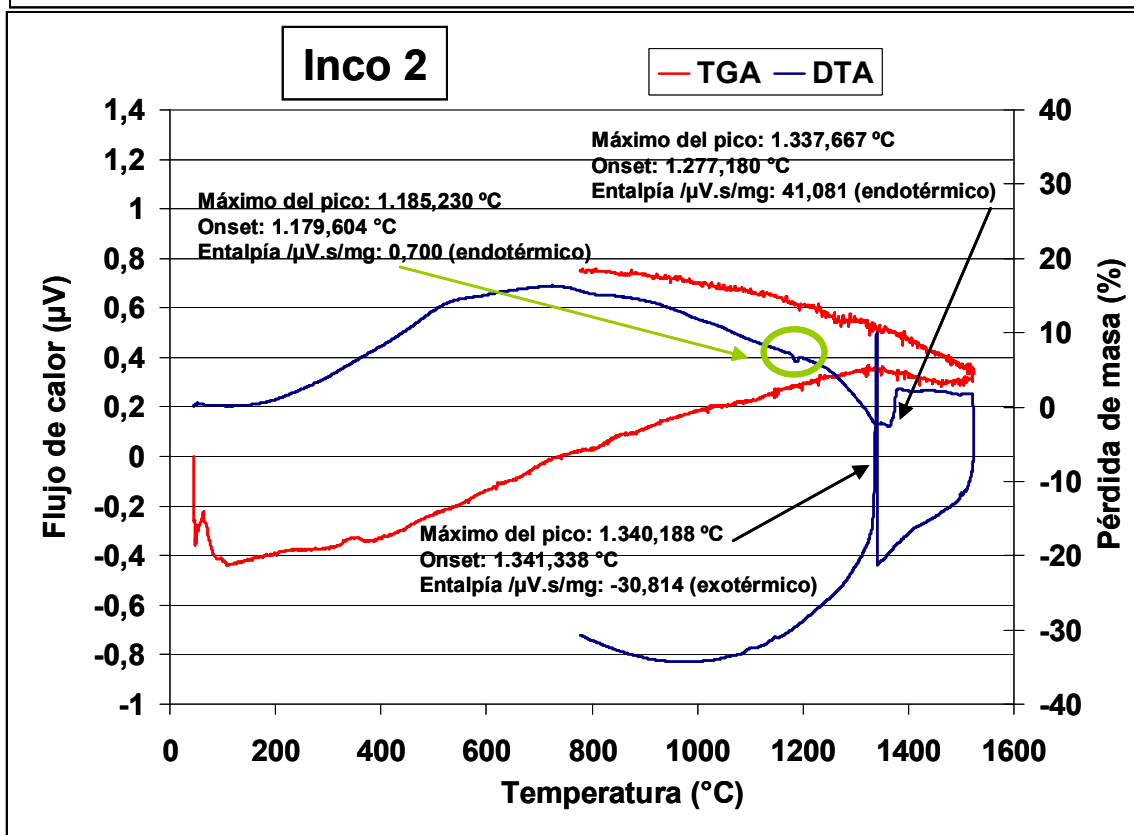
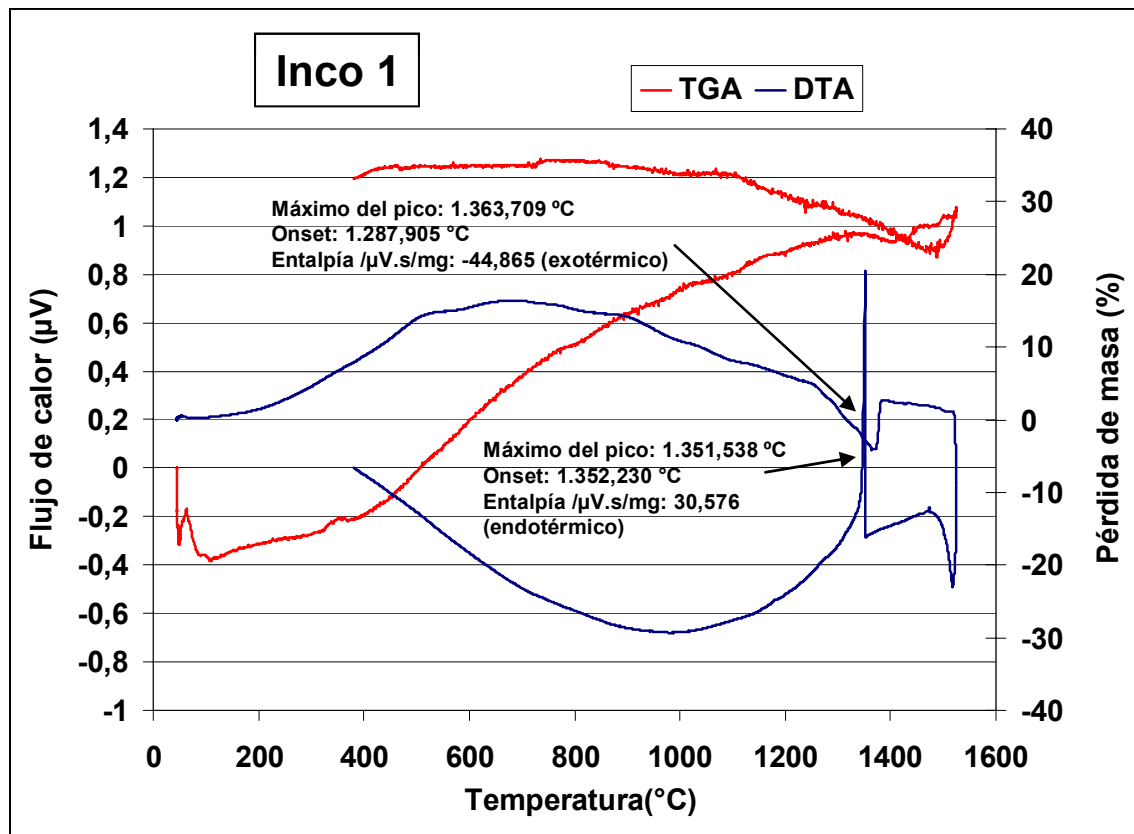
Tabla 4.1.3. Características principales de los cuatro polvos de Inconel 718.

		Inco1	Inco2	Inco3	Inco4
Densidad gr/cm³	Real	8,16	8,11	8,08	8,10
	Aparente	2,96	4,19	3,50	4,36
	Vibrado	4,05	5,15	4,34	5,03
Diámetro Partícula (µm) Vol. % >	2	96,64	100,00	100,00	100,00
	5	82,10	100,00	100,00	100,00
	10	56,64	100,00	100,00	100,00
	25	6,84	52,18	100,00	100,00
	50	0,20	0,43	96,05	99,97
	75	0,00	0,00	48,15	77,64
	90	0,00	0,00	19,94	51,71
Distribución Pendiente	d10:	3,60	17,99	57,32	68,51
	d50:	11,14	25,32	75,64	93,45
	d90:	22,83	34,92	102,92	156,76
	Sw	3,19	8,90	10,07	7,12
Composición Química % peso	C	0,045	0,055	0,046	0,029
	S	0,001	0,001	0,001	0,000
	O	0,054	0,025	0,014	0,010
	N	0,002	0,008	0,002	0,002

La Figura 4.1.7 muestra los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico (TGA) y en el análisis térmico diferencial (DTA) de los cuatro polvos de Inconel 718 empleados en este trabajo. Ambos análisis se realizaron en un equipo de la marca Setaram modelo TG96 en el intervalo de temperaturas desde 50°C hasta 1.550°C utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de argón.

Los análisis termogravimétricos de los cuatro polvos revelaron una ganancia continua de masa en el intervalo estudiado debida a la oxidación del polvo. Hasta una temperatura de 400°C el incremento de masa se produce de forma lenta pero a partir de esta temperatura, la pendiente de las curvas se hace más pronunciada, lo que indica que la oxidación de los materiales se produce a una mayor velocidad.

En el análisis térmico diferencial (DTA) se aplica un mismo flujo calorífico a muestra y referencia. Cuando ambas son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura. Esto permite detectar cambios energéticos en la muestra y confirmar si los procesos son endotérmicos o exotérmicos. Todos los materiales presentan dos picos, uno endotérmico y otro exotérmico, que se corresponden con los procesos de fusión y solidificación del material. La única diferencia es un pequeño pico que aparece en el polvo Inco2 a una temperatura de aproximadamente 1.180°C y que, según la bibliografía, corresponde al proceso de fusión de la fase Laves [7].



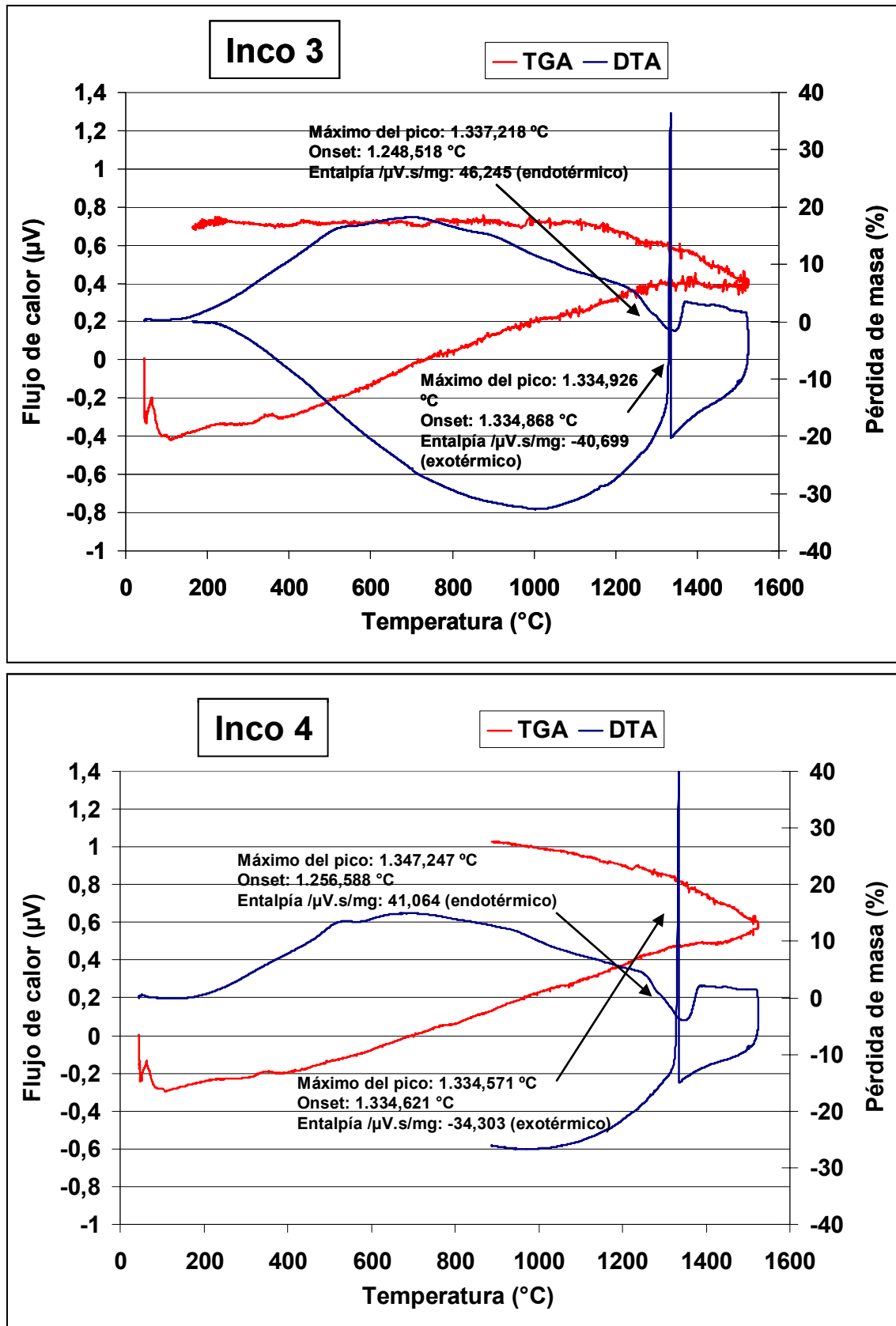


Figura 4.1.7. DTA y TGA de los cuatro polvos de Inconel 718 utilizados.

4.1.3 COMPONENTES DEL SISTEMA LIGANTE

Tan importante como el polvo metálico, que condiciona la composición y propiedades mecánicas de los componentes fabricados, es el sistema ligante que va a actuar como vehículo del mismo permitiendo moldear la mezcla con la forma adecuada. Como se explicó anteriormente en el capítulo de la introducción, existen diferentes tipos de sistemas ligantes que se eligen en función de factores como pueden ser la afinidad química con el polvo que se desea utilizar o el tipo de eliminación del ligante que se va a emplear. Desde el punto de vista del proceso, es aconsejable la utilización de un sistema ligante multicomponente debido a que su degradación es más gradual, lo que permite evitar en una mayor medida la aparición de defectos durante la etapa de eliminación.

Los componentes que se han utilizado para fabricar el sistema ligante se eligieron teniendo en cuenta que, además de ser compuestos accesibles comercialmente, debían presentar un bajo coste para permitir su uso a escala industrial, ya que estos componentes son eliminados después del moldeo y no conducen a mejoras en las propiedades finales del material.

En base a esto, se decidió utilizar como componente principal un polietileno de alta densidad (HDPE modelo 25055E) suministrado por la compañía Dow Plastics con un índice de fluidez MFI=25 (calculado a 190 °C/2.16 Kg según norma ISO 1133 [8]). Este constituyente tiene como función aportar a la mezcla polvo-ligante las propiedades mecánicas necesarias para que, una vez moldeado, el componente sea capaz de mantener la forma a través de las etapas restantes del proceso. Este polímero presenta una distribución de pesos moleculares muy estrecha y unas excelentes propiedades de flujo, habiendo sido especialmente desarrollado para procesos de inyección de plásticos. El segundo constituyente utilizado ha sido una cera parafínica de bajo punto de fusión suministrada por Panreac, cuya misión principal dentro de la mezcla fue reducir la viscosidad, mejorando el moldeo de la misma, y permitir la incorporación de una mayor cantidad de polvo al sistema. Por último, para la fabricación de los “feedstocks” de Inconel 718 se utilizó ácido esteárico como agente surfactante. Este compuesto ayudó a mejorar el mojado de la superficie del polvo por el sistema ligante, permitiendo una mejor cohesión entre ambos que se tradujo en una reducción importante de la viscosidad.

En la Tabla 4.1.4 se muestran algunas características de los tres constituyentes utilizados en la fabricación del sistema ligante. Los puntos de fusión y solidificación se determinaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con un analizador Perkin Elmer Dymond en atmósfera de N₂, realizando el ensayo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La degradación térmica de los distintos constituyentes se evaluó mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) utilizando un analizador Perkin Elmer Pyris en corriente de aire y una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Los valores de

densidad que se muestran en la tabla se determinaron utilizando un picnómetro de Helio modelo Micromeritics Accupyc 1330.

Tabla 4.1.4. Características más importantes de los componentes del sistema ligante.

	HDPE	Parafina	Ac. Esteárico
Fórmula molecular	$[-CH_2-CH_2-]_n$	C_nH_{2n+2}	$CH_3[CH_{12}]_{16}COOH$
Temperatura fusión (°C)	134,6	55,9	73,3
Temperatura solidificación (°C)	111,9	50,4	64,9
Densidad (g/cm ³)	0,95	0,91	0,96
Intervalo degradación (°C)	340-530	200-370	180-290

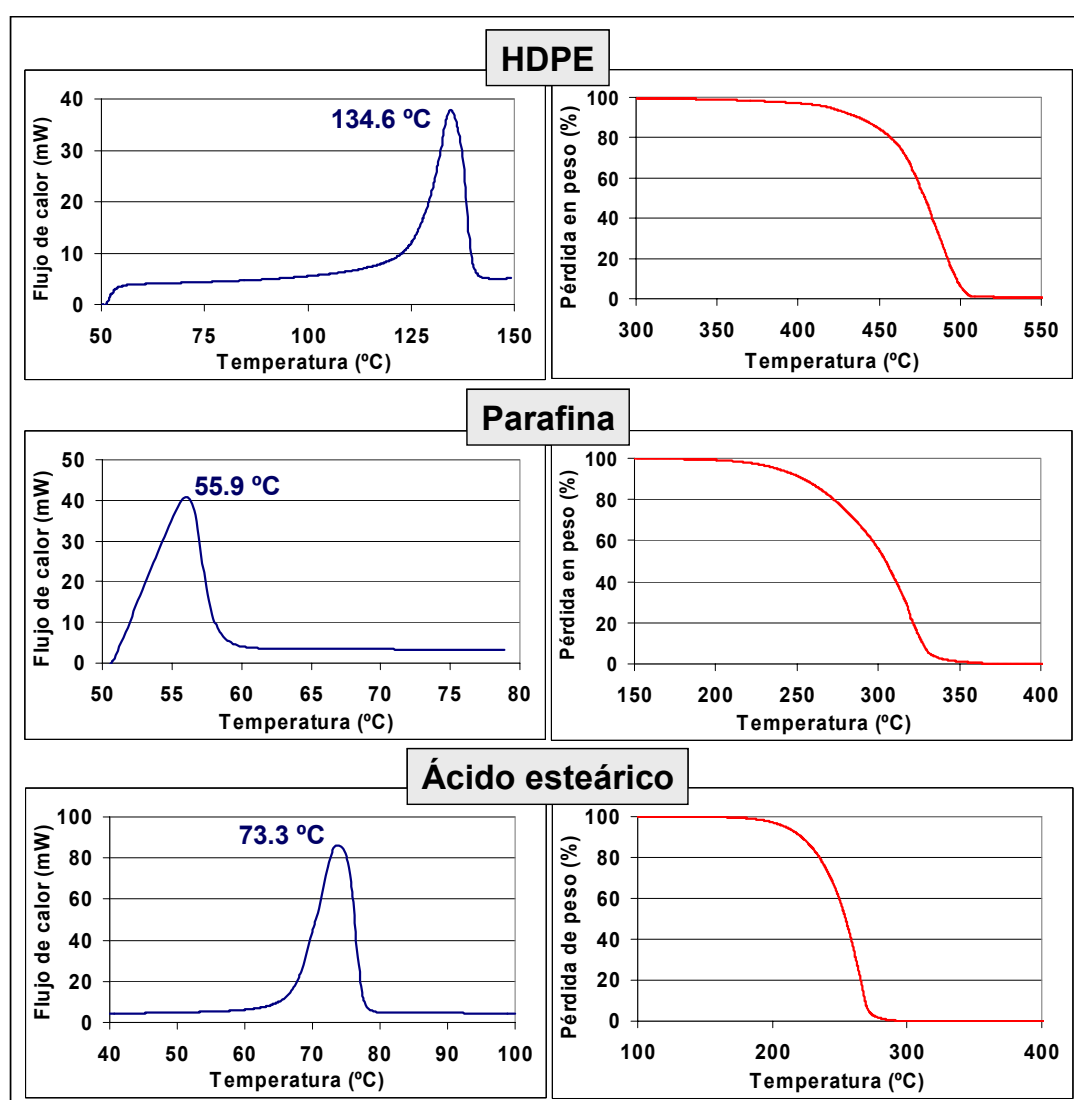


Figura 4.1.7. Diagramas obtenidos mediante análisis calorimétrico diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) de los tres componentes utilizados en la fabricación de los sistemas ligantes.

La Figura 4.1.7 muestra los gráficos obtenidos durante el análisis calorimétrico diferencial (DSC) y durante el análisis termogravimétrico (TGA) de los tres componentes utilizados en la fabricación de los sistemas ligantes. Como puede apreciarse, el polietileno de alta densidad presenta el punto de fusión más elevado y el intervalo de degradación más amplio. La degradación térmica de la cera parafínica y del ácido esteárico muestra un comportamiento similar produciéndose en un intervalo de temperaturas muy parecido. Es importante observar que la degradación del polietileno comienza una vez que ha terminado la del resto de constituyentes. Esto hace que la eliminación del sistema ligante sea gradual y se produzca en un amplio intervalo de temperatura, lo que favorecerá la obtención de componentes libres de defectos.

4.2 PROCESO DE MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”

4.2.1 ELECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE POLVO

Como ha sido expuesto con anterioridad en el apartado 4.1, para llevar a cabo este estudio se han utilizado tres tipos distintos de polvo de bronce 90/10 y cuatro tipos de polvo de la superaleación Inconel 718. Con el fin de estudiar en mayor profundidad la influencia de la morfología y de la distribución de tamaños de partícula del polvo sobre las distintas etapas del proceso PIM, fue necesario utilizar para la fabricación de los “feedstocks” tanto los polvos de partida de manera individual como mezclas de dichos polvos.

En el caso del bronce, el estudio ha sido realizado a partir de un polvo de morfología esférica con un tamaño de partícula inferior a 25 μm (OSP) y dos polvos de morfología irregular con tamaños de partícula de hasta 50 μm y 150 μm , respectivamente (W50 y W100). Los tres tipos de polvo se mezclaron entre sí tomándolos de dos en dos, barriendo todos los intervalos de composiciones del modo indicado en la Tabla 4.2.1. Con este conjunto de mezclas se pretende estudiar en qué medida se ven afectadas las distintas etapas del procesado al modificarse paulatinamente la morfología esférica del polvo mediante la incorporación de partículas irregulares. Además, la utilización de polvos con distribuciones de tamaño de partícula distintas permitió evaluar al mismo tiempo la influencia del tamaño de partícula del polvo.

Tabla 4.2.1. Mezclas de polvo utilizadas en la fabricación de los “feedstocks” de bronce.

Polvo/Mezcla	A	B	C	D	E	F	G	H	I
OSP	100	67	33	0	67	33	0	0	0
W50	0	33	67	100	0	0	0	67	33
W100	0	0	0	0	33	67	100	33	67

Todos los polvos utilizados en la fabricación de los “feedstocks” de Inconel 718 presentan morfología esférica. Es preciso tener en cuenta que en el polvo denominado Inco3, debido posiblemente a un proceso de atomización inadecuado, aparecen aglomerados de morfología irregular. Además, la distribución de tamaños de partícula se encuentra sensiblemente desplazada hacia tamaños de partícula mayores en comparación con la información suministrada por el fabricante. La diferencia fundamental entre las cuatro clases de polvo de Inconel 718 radica en que todos ellos presentan distribuciones de tamaño de partícula distintas en el intervalo desde 0 μm hasta aproximadamente 200 μm . La Figura 4.2.1 muestra el intervalo de tamaños en el que se encuentra cada clase de polvo y cómo dichos intervalos se van solapando consecutivamente según vamos desde el Inco1 al Inco4.

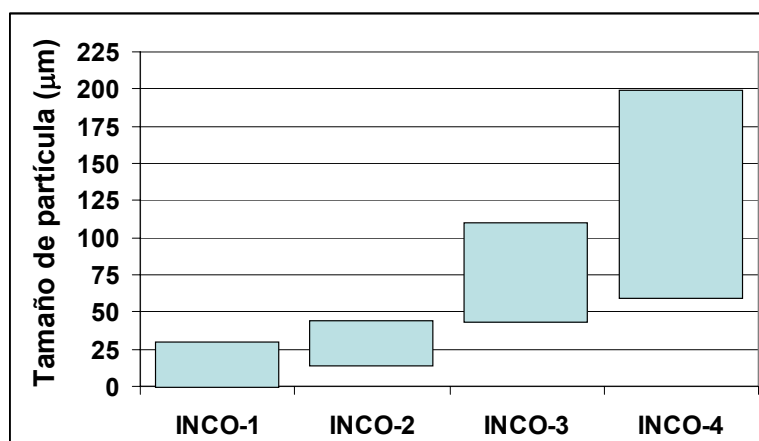


Figura 4.2.1. Intervalo de tamaños de partícula de los cuatro polvos de Inconel 718.

A partir de los cuatro polvos de superaleación se han evaluado las distribuciones de tamaños de partícula, buscando cuales presentan mayores ventajas en el procesado PIM. De este modo, se ha examinado el comportamiento de tres tipos de distribuciones de partícula diferentes. En primer lugar, se ha trabajado con distribuciones estrechas, utilizando dos de los polvos de partida de manera aislada, en este caso los que presentaban un tamaño de partícula menor (Inco1 e Inco2). A continuación, se utilizaron distribuciones de tamaño de partícula bimodales, mezclando polvos de tamaño complementario (Inco1 y 3 e Inco2 y 4). Por último, se ha estudiado el comportamiento de un polvo con una distribución de tamaños muy ancha mezclando los cuatro tipos de polvo de Inconel 718 (Inco1, 2, 3 y 4). Las cinco mezclas descritas anteriormente y las proporciones utilizadas de cada polvo en su fabricación se muestran a continuación en la Tabla 4.2.2.

Todas las mezclas de polvo de bronce y superaleación indicadas en las Tablas 4.2.1 y 4.2.2 que requirieron el uso de más de uno de los polvos de partida se fabricaron mezclando dichos polvos en las cantidades presentadas en dichas tablas, utilizando un mezclador de la marca Turbula. El tiempo de mezclado fue de treinta minutos, suficiente para asegurar la homogeneidad en todas las muestras.

Tabla 4.2.2. Mezclas de polvo utilizadas en la fabricación de los “feedstocks” de Inconel 718.

Polvo/Mezcla	1	2	3	4	5
INCO-1	0	0	100	50	25
INCO-2	100	50	0	0	25
INCO-3	0	0	0	50	25
INCO-4	0	50	0	0	25

4.2.1.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente de un polvo se determina como la relación que existe entre la masa del polvo y el volumen que ocupa éste cuando es vertido en el interior de un

recipiente sin la aplicación de presión o cualquier otro factor que ayude a aumentar el empaquetamiento del mismo. El volumen aparente, incluye los espacios que existen entre las partículas y las burbujas de aire que hayan incrustadas en éstas. La densidad aparente depende decisivamente de las características de empaquetamiento. El valor de densidad aparente del polvo depende de la densidad verdadera, elasticidad, propiedades de superficie, método de medida, tamaño, distribución y forma de la partícula.

Experimentalmente se obtiene llenando pasivamente un recipiente de volumen conocido a través de un embudo estandarizado. En nuestro caso, la densidad aparente de las distintas mezclas de polvo se determinó según la norma MPIF 04:1985 [3] (Metal Powder Industries Federation) utilizando un aparato denominado flujometro Hall.

Las medidas de densidad aparente realizadas sobre las distintas mezclas de polvo son un buen indicador de su capacidad de empaquetamiento y permiten el comportamiento reológico de los “feedstocks” fabricados o la posibilidad de utilizar una carga sólida elevada.

4.2.1.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE POLVO VIBRADO

La densidad de polvo vibrado, también conocida con el nombre de “tap density”, es la densidad más elevada que puede alcanzar un determinado polvo haciéndolo vibrar. Se obtiene empaquetando un polvo mediante vibración en un recipiente hasta que el volumen que ocupa permanece constante. El cociente entre la masa del polvo y dicho volumen proporciona el valor de densidad de polvo vibrado. Este parámetro va a depender de los mismos factores que influyen sobre la densidad aparente, obteniéndose mayores beneficios de la vibración cuanto más irregular es la morfología del polvo utilizado.

La determinación de la “tap density” se llevó a cabo en base a la norma MPIF 46:1986 (Metal Powder Industries Federation) [4], que establece la manera más idónea para realizar este tipo de medidas.

Debido a que los valores de densidad del polvo vibrado representan el volumen que va a ocupar el polvo en su máximo estado de empaquetamiento, la relación entre la densidad vibrada y la densidad real muestra de manera aproximada los valores de la carga de polvo crítica que van a presentar los diferentes “feedstocks” que se pretenden fabricar.

4.2.2 ELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE

Los sistemas ligante utilizados en este estudio son de naturaleza termoplástica. Se seleccionaron de este tipo por la posible reutilización y reciclaje que ofrecen los “feedstocks” fabricados a partir de este tipo de polímeros, en comparación con los

fabricados utilizando los de tipo termoestable. Todos los componentes que aparecen en su formulación han sido presentados con detalle en el punto 4.1.3 de este trabajo. Estos componentes se eligieron porque constituyen una solución, que desde el punto de vista económico y de procesamiento presentan numerosas ventajas ya que son compuestos de uso común, fáciles de adquirir y presentan un bajo coste.

A partir de los diferentes constituyentes poliméricos (HDPE, cera parafina y ácido esteárico) se fabricaron sistemas ligante con distintas formulaciones para determinar cuales eran las composiciones que presentaban mejores características para ser utilizadas en el procesamiento PIM. El mezclado de los componentes se llevó a cabo utilizando un mezclador interno de la marca ThermoHaake modelo Haake Rheocord 252p (Figura 4.2.2).



Figura 4.2.2. Mezclador interno discontinuo Haake Rheocord 252p de ThermoHaake.

Este equipo está constituido por dos rotadores que giran en sentidos opuestos dentro de una cámara calefactada que puede alcanzar temperaturas de hasta 450°C. Todos los componentes están recubiertos de nitrato de titanio para evitar su desgaste como consecuencia del rozamiento con los polvos metálicos y cerámicos que se utilizan en la tecnología de moldeo por inyección de polvos. La velocidad de giro de los rotadores se puede seleccionar entre 10 y 100 r.p.m. lo que, teniendo en cuenta la geometría del equipo, proporciona velocidades de cizalla entre 10 y 150 s⁻¹ [9]. Este mezclador trabaja de manera discontinua siendo preciso cargar los componentes en su interior en lotes de 69 cm³ y esperar el tiempo necesario para conseguir una mezcla homogénea, momento en el cual se descarga el material fabricado. El equipo permite realizar un seguimiento “in situ” del proceso de mezcla ya que, a través de un sensor, es capaz de medir el par de torsión (torque) de la mezcla.

Las condiciones de operación utilizadas en la fabricación se eligieron teniendo en cuenta que la temperatura de mezclado debía ser superior a la temperatura de fusión de

los componentes del sistema ligante pero no sobrepasar la temperatura de degradación de ninguno de ellos. Estas condiciones fueron siempre las mismas: temperatura de 160°C con una velocidad de giro de los rotores de 40 r.p.m.. El tiempo de mezcla utilizado fue de treinta minutos para el cual se observó que todas las mezclas presentaban un valor del par de torsión constante, lo que indica que se ha alcanzado la homogeneidad.

Los sistemas ligante obtenidos se caracterizaron mediante medidas del par de torsión y análisis térmicos como se describe a continuación.

4.2.2.1 MEDIDAS DEL PAR DE TORSIÓN

El par de torsión representa la fuerza que ejerce el motor para hacer girar los rotores durante el mezclado y se expresa en Newtons por metro (N·m). Se puede definir como el trabajo de mezclado que ejerce la máquina sobre la mezcla. Este parámetro es proporcional a la viscosidad de la mezcla y aunque no proporciona su valor real, permite realizar comparaciones entre diferentes materiales. Para realizar este tipo de comparaciones es preciso trabajar en las mismas condiciones, utilizando la misma velocidad de giro de los rotores y la misma temperatura. A mayor viscosidad de la mezcla, mayor es la resistencia que ésta opone al movimiento y por tanto el equipo necesita elevar el par de torsión para poder alcanzar la velocidad de giro de los rotores que se ha seleccionado. Si se aumenta la velocidad de giro de los mismos, el par de torsión que debe aplicar el equipo se hace mayor ya que el trabajo de mezclado aumenta. A su vez, la temperatura de trabajo influye sobre la viscosidad de la mezcla. Cuando se eleva la temperatura la viscosidad de la mezcla se reduce, lo que hace disminuir el par de torsión y viceversa.

La evolución del valor del par de torsión de la mezcla a lo largo del tiempo permite determinar si la mezcla es homogénea o no, con lo que se puede establecer el tiempo de mezclado requerido para cada material. En este estudio, con la intención de que todas las variables del proceso de mezcla fueran idénticas, se estableció como tiempo de mezclado treinta minutos, ya que se comprobó que todas las mezclas eran homogéneas transcurrido este tiempo.

4.2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS SISTEMAS LIGANTE

El otro aspecto que es importante conocer del sistema ligante es su comportamiento frente a la temperatura. Tanto el punto de fusión como el intervalo de temperaturas de degradación van a ser parámetros a tener en cuenta a la hora de confeccionar el ciclo térmico de eliminación del sistema ligante. La determinación de estos parámetros requirió de la realización de análisis termogravimétricos (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

A) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como una función de la temperatura. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que la muestra absorba o desprenda calor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Los intervalos de temperatura en los que se producen estas variaciones en el flujo de calor quedan registradas, pudiéndose determinar los intervalos de fusión y cristalización del material e incluso, en algunas ocasiones, la temperatura de transición vítrea (T_g).

En el presente estudio, los análisis calorimétricos realizados se efectuaron con el propósito de determinar los intervalos de fusión de las diferentes mezclas, con la finalidad de conocer las temperaturas idóneas para llevar a cabo el proceso de mezclado. El equipo de medida utilizado es un Perkin Elmer Dymond y los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Las cantidades de muestra utilizadas oscilaron entre 10 y 15 mg y fueron encapsuladas en contenedores de aluminio que fueron sellados y comparados con un contenedor vacío del mismo tipo (referencia). La velocidad de calentamiento empleada fue de 10 °C/min y el intervalo de temperaturas analizado osciló entre 50°C y 150°C.

B) Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura cuando la muestra se calienta en una atmósfera controlada. Las variaciones de temperatura no implican forzosamente un cambio en la masa de la muestra. Sin embargo, existen cambios térmicos que sí van acompañados de un cambio de masa como, por ejemplo, la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción, la oxidación y la vaporización. Todos estos cambios pueden determinarse mediante el analizador termogravimétrico aunque en este trabajo, lo que realmente interesa es estudiar la degradación térmica del sistema ligante determinando los intervalos de temperatura de eliminación del sistema ligante. La velocidad de eliminación, dada por la pendiente de la curva obtenida en el ensayo, es otro factor a tener en cuenta ya que proporciona información acerca de las temperaturas en las que se pueden producir defectos sobre las piezas debido a una eliminación del ligante demasiado rápida.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo de la marca Perkin Elmer Pyris 1 en atmósfera de nitrógeno utilizando muestras de aproximadamente 20 mg. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min y el intervalo de temperaturas estudiado osciló entre 50°C y 600°C.

4.2.3 MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”

La fabricación del “feedstock” requiere mezclar el polvo metálico con el sistema ligante para obtener una mezcla homogénea con unas características reológicas aceptables que permitan su moldeo por inyección. Los polvos de bronce y superaleación utilizados se han mostrado anteriormente en las Tablas 4.2.1 y 4.2.2. En función de los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas ligantes, se decidió fabricar los “feedstocks” de bronce utilizando una mezcla con un 50% de polietileno de alta densidad (HDPE) y un 50% de parafina (PW). En el caso de los “feedstocks” de Inconel 718, se pensó que era importante estudiar el efecto del ácido esteárico como agente surfactante. De este modo, se eligió para la fabricación de todas las mezclas con polvo de superaleación, un sistema ligante compuesto por 40% de HDPE, 55% de cera parafínica y 5% de ácido esteárico.

Una vez que se ha seleccionado el sistema ligante con el que se desea trabajar, es necesario determinar qué cantidad en volumen de polvo y de ligante debe contener el “feedstock” para que la mezcla polvo-ligante se comporte bien a lo largo del proceso de producción. Para cada tipo de polvo utilizado, deben fabricarse distintas mezclas en las que se va modificando las proporciones de polvo y ligante para determinar las cargas críticas y óptimas de volumen de polvo y las características reológicas de la mezcla.

Para la fabricación de estas mezclas, en las que el objetivo es obtener una pequeña cantidad de material para su estudio, se empleó el mismo mezclador interno utilizado previamente para la fabricación de los sistemas ligante y que ha sido descrito anteriormente en el apartado 4.2.2 (ThermoHaake modelo Haake Rheocord 252p). El proceso de mezclado se llevo a cabo a una temperatura de 170°C durante treinta minutos utilizando una velocidad de giro de 40 r.p.m.. De este modo, se fabricó la cantidad suficiente de material para realizar su estudio reológico a diferentes temperaturas y determinar cuál es la carga de polvo que debía contener cada tipo de “feedstock”.

Una vez estimada la carga óptima de polvo que debe contener un “feedstock”, es adecuado fabricar aproximadamente dos litros del mismo. Esta cantidad permite alimentar la máquina inyectora y fabricar las piezas en la cantidad suficiente para su estudio. La obtención de estos volúmenes de material en el mezclador interno se hace una tarea ardua y lenta, por lo que para este cometido se utilizó una extrusora de doble husillo de la marca ThermoHaake modelo Rheomex CTW100p (Figura 4.2.3).

Este equipo trabaja en continuo y está dotado de dos husillos recubiertos de nitruro de titanio que giran en sentido opuesto dentro de una cámara calefactada con control de temperatura en tres puntos. La geometría de los husillos va variando según se avanza hacia el interior de la cámara desde la zona de alimentación hasta la boquilla del equipo. De este modo, se consigue facilitar la entrada del material granulado en estado sólido, el cual se va fundiendo a la vez que se comprime a medida que avanza hacia la boquilla. La temperatura también varía dentro de la cámara siendo menor en la zona de alimentación

y mayor en la boquilla. Ambos efectos ayudan al material a avanzar y facilitan su fusión y mezclado. El equipo es capaz de alcanzar temperaturas de 450°C y permite trabajar con velocidades de giro de los husillos entre 10 y 100 r.p.m.



Figura 4.2.3. Extrusora de doble husillo modelo Rheomex CTW100p de ThermoHaake.

Las principales diferencias de la extrusora de doble husillo en comparación con el mezclador interno es que la primera permite obtener una cantidad mayor de material en menos tiempo, aplicando mayores velocidades de cizalla y consiguiendo un mejor mezclado de los componentes [10].

Para la fabricación de los diferentes “feedstocks” se utilizó una velocidad de giro de los husillos de 50 r.p.m. y temperaturas de 165°C en la zona de alimentación, 170°C en la zona de fusión y 175°C en la boquilla de la extrusora. Para obtener una mezcla homogénea los materiales fueron sometidos a dos etapas de extrusión consecutivas. En la primera etapa de extrusión se observó que la viscosidad y apariencia del “feedstock” extruído no era el mismo a lo largo del tiempo por lo que, una vez enfriado el material, se granuló y la mezcla fue utilizada para alimentar la extrusora en una segunda etapa. El material obtenido después de ser extruído por segunda vez presentó un color y aspecto homogéneos a lo largo del tiempo manteniendo una viscosidad muy similar. El material fabricado de este modo fue granulado y empaquetado de manera adecuada para su posterior uso en la etapa de moldeo por inyección.

4.2.3.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA DE POLVO CRÍTICA Y ÓPTIMA

La carga de polvo óptima que debe contener un “feedstock” es uno de los parámetros más importantes que se deben establecer en el proceso. Su correcta elección va a determinar la facilidad de moldeo que presenta un “feedstock” y si las piezas van a resistir a la etapa de eliminación del ligante y sinterización sin sufrir defectos. El valor de la carga

óptima de polvo se evalúa mediante la determinación de la carga crítica de volumen de polvo ya que la primera es entre un 3% y un 5% inferior a la segunda [11]. Su determinación se ha realizado de las siguientes formas:

A) Relación entre la densidad del polvo vibrado ("tap density") y la densidad real del polvo

Una forma preliminar de conocer de manera aproximada en qué intervalo de valores se puede encontrar la carga sólida crítica en una mezcla polvo-ligante, consiste en calcular la relación que existe entre la densidad vibrada del polvo y su densidad real (calculada con el picnómetro de helio). Mediante vibración, se consigue que el empaquetamiento del polvo aumente de una manera notable debido a que las partículas se recolocan ocupando los espacios que dejan las demás hasta que es imposible cambiar de posición (Figura 4.2.4).

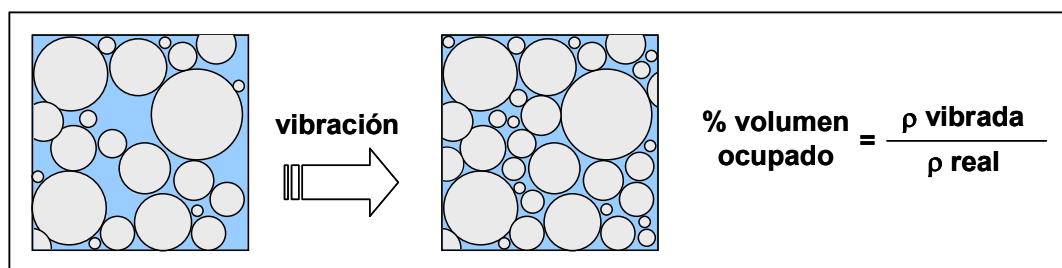


Figura 4.2.4. Aumento del empaquetamiento del polvo debido a su vibrado.

Como se ha comentado anteriormente, la densidad del polvo vibrado está relacionada con el máximo estado de empaquetamiento que se puede conseguir en un determinado polvo mediante su vibrado. De este modo, el cociente entre la densidad vibrada y la densidad real proporciona la fracción del volumen ocupado por el polvo una vez que ha sido compactado hasta su máximo estado de empaquetamiento [12].

B) Inspección visual de las mezclas polvo-ligante

Una manera fácil y sencilla de comprobar si se ha rebasado la carga de polvo que un sistema ligante puede albergar consiste en observar con atención las mezclas polvo-ligante después de ser fabricadas. Cuando el volumen de ligante es alto, la viscosidad de la mezcla es baja, por lo que se observa que fluye con facilidad y el material se adhiere a las paredes de la cámara. Según se va incrementando la cantidad de polvo en la mezcla, se puede observar a simple vista que la viscosidad aumenta, disminuyendo la fluidez del material y su adherencia a las paredes del equipo mezclador por lo que se desprende con facilidad de las mismas. El primer indicador de que se ha rebasado la carga sólida crítica es la aparición de partículas de polvo libres en la mezcla. Este hecho hace que la mezcla pierda su apariencia homogénea y se observen sobre la superficie del material partículas de polvo que no se encuentran embebidas en el sistema ligante. Llegados a este punto, no es necesario intentar fabricar mezclas con un contenido más elevado de polvo.

C) Evolución del par de torsión ("torque")

La evolución del par de torsión durante el mezclado de los componentes es un indicador muy útil que ayuda a determinar el intervalo de carga sólida en el cual se encuentra la carga crítica de volumen de polvo del "feedstock" estudiado [13,14,15]. Para su determinación, se fabrican varias mezclas polvo-ligante en las que se va incrementando sucesivamente la carga de polvo. Al aumentar el contenido de polvo, la viscosidad de la mezcla va aumentando, lo que implica valores del par de torsión más elevados. Una vez que se alcanza la carga sólida crítica, la mezcla deja de ser homogénea y el par de torsión se vuelve inestable observándose un aumento pronunciado del ruido en la curva que representa el par de torsión de la muestra. Si se sigue aumentando el contenido de polvo, se observa que el valor del par de torsión comienza a disminuir de nuevo debido a que el sistema ligante no es capaz de albergar todo el polvo y existen partículas de polvo libres en la mezcla. Además de la pérdida de homogeneidad que esto supone, la mezcla polvo ligante pierde cohesión debido a que una porción del polvo no se encuentra mezclada con el sistema ligante.

En la Figura 4.2.5 se muestra cómo se desarrolla todo el proceso. Contenidos de polvo por debajo de la carga crítica presentan curvas del par de torsión con poco ruido. A medida que se aumenta el contenido de polvo en la mezcla las fluctuaciones del valor del par de torsión aumentan notablemente. Una vez alcanzada la carga crítica, las curvas del par de torsión se vuelven gruesas e irregulares y el valor del mismo no consigue estabilizarse debido a la pérdida de homogeneidad en el material. En la parte derecha de la figura, se muestran varias curvas con diferentes contenidos en polvo donde se aprecia con más claridad lo expuesto anteriormente. La curva que corresponde a la mezcla fabricada con una carga de polvo del 55% en volumen muestra el valor más bajo de par de torsión. Una vez alcanzada la carga crítica de volumen de polvo (65%) el grosor de la curva aumenta considerablemente y el valor del par de torsión fluctúa de una manera más significativa.

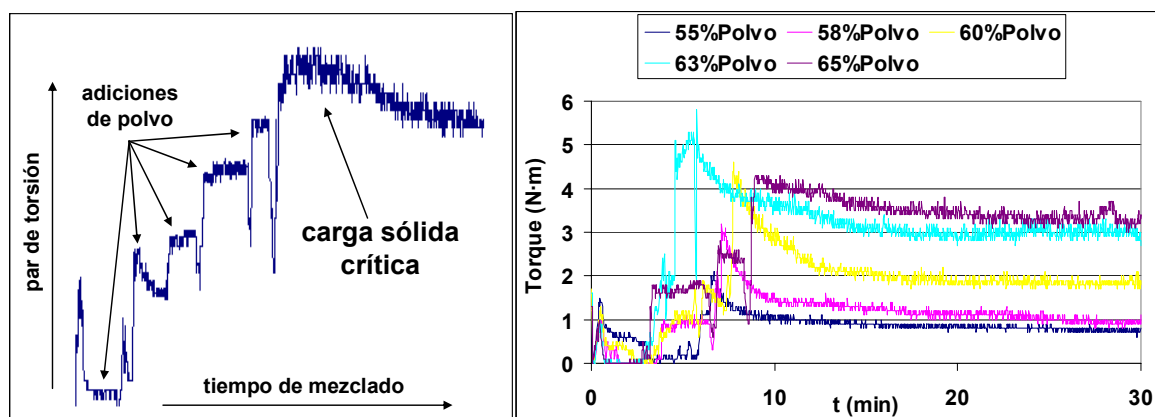


Figura 4.2.5. Evolución del par de torsión con el contenido de polvo adicionado.

D) Modelos reológicos

Existen diferentes modelos reológicos a partir de los cuales se puede calcular la carga crítica de volumen de polvo para un determinado “feedstock” realizando medidas de su viscosidad en mezclas con contenidos variables de polvo. Algunos ejemplos, son los modelos de Eilers [16], Mooney [17], Maron-Pierce [18], Chong-Christiansen-Baer [19] y Janardhana [20]. De todos ellos, el modelo de Janardhana es el que se ajusta más a los datos experimentales de los “feedstocks” para la tecnología de moldeo por inyección de polvos [21], por lo que será el modelo utilizado en la presente Tesis Doctoral.

El modelo de Janardhana parte de la Ecuación 4.2.1 en la que la viscosidad de la mezcla polvo-ligante viene dada por la regla de las mezclas:

$$\eta_M = \eta_P \cdot \Phi_P + \eta_L \cdot \Phi_L \quad (\text{Ec. 4.2.1})$$

donde η_M , η_P y η_L son las viscosidades de la mezcla polvo-ligante, del polvo y del ligante respectivamente y Φ_P y Φ_L son los contenidos en volumen de polvo y ligante en la mezcla. Si se tiene en cuenta que en una mezcla polvo-ligante el flujo se debe esencialmente al ligante y que el polvo no fluye debido a la fricción que existe entre las partículas, la viscosidad de la mezcla se puede definir como se muestra en la Ecuación 4.2.2:

$$\eta_M = \eta_L^* \cdot \Phi_L \quad (\text{Ec. 4.2.2})$$

La Ecuación 4.2.2 está sujeta a dos restricciones; $\eta_M \rightarrow \infty$ cuando $\Phi_L \rightarrow \text{CCVL}$ y $\eta_M \rightarrow \eta_L$ cuando $\Phi_L \rightarrow 1$, siendo CCVL el contenido crítico en volumen de ligante por debajo del cual no existe líquido libre en el sistema polvo-ligante. Así esta ecuación se puede reescribir:

$$\eta_M \cdot \Phi_L = \eta_M \cdot \text{CCVL} + \eta_L \cdot (1 - \text{CCVL}) \quad (\text{Ec. 4.2.3})$$

La representación del producto de la viscosidad de la mezcla y el contenido en volumen de ligante ($\eta_M \cdot \Phi_L$) frente a la viscosidad de la mezcla (η_M) proporciona una línea recta de cuya pendiente se obtiene la carga crítica en volumen de ligante (CCVL). De este modo se puede calcular la carga crítica de volumen de polvo (CCVP) mediante la expresión $\text{CCVP} = 1 - \text{CCVL}$.

El cálculo de la carga crítica de polvo se realizó a partir de los valores de viscosidad obtenidos con un reómetro capilar de la marca ThermoHaake modelo Rheoflizer que se describe en el apartado 4.3. Los valores de viscosidad que permiten el cálculo de la CCVP deben haberse obtenido bajo las mismas condiciones de ensayo. En nuestro caso, se trabajó a una temperatura de 170°C y se compararon los resultados obtenidos a velocidades de cizalla de 500, 1.000 y 5.000 s⁻¹.

4.2.3.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD

Antes de pasar a la etapa de moldeo por inyección es necesario verificar que el “feedstock” producido es lo suficientemente homogéneo para la producción de piezas con las mismas propiedades físicas y mecánicas. Dependiendo del contenido en polvo de un “feedstock”, las piezas fabricadas van a experimentar una contracción durante las etapas de eliminación del ligante y sinterización. Esta contracción debe ser reproducible ya que va a determinar las dimensiones del producto final y si éste cumple con los requerimientos dimensionales establecidos.

Posteriormente, una vez finalizado el proceso de inyección, las piezas en verde son sometidas a un control de masa y densidad para verificar que el proceso de inyección se ha realizado de manera correcta y que las piezas producidas van a comportarse de manera similar en las etapas posteriores. Si el “feedstock” no es homogéneo, la masa y la densidad de las piezas fluctúa notablemente, lo que va a condicionar la optimización de las siguientes etapas y la obtención de componentes con las mismas propiedades.

La evaluación de la homogeneidad de los diferentes “feedstocks” se llevó a cabo mediante medidas del par de torsión durante el proceso de mezclado así como de la medida de su densidad.

A) Par de torsión

Como se ha explicado anteriormente, la evolución del par de torsión de una mezcla polvo-ligante durante el proceso de mezclado también puede utilizarse para evaluar el grado de homogeneidad de la muestra [22]. Las curvas que presentan un ruido intenso son indicativas de que la mezcla no es homogénea siendo necesario actuar sobre su composición o sobre las condiciones de procesado en las que se desarrolla la etapa de mezclado.

Observando el valor del par de torsión a lo largo del tiempo de mezclado se puede determinar cuando dicho valor se vuelve constante, lo que indica que el proceso de mezclado puede darse por finalizado. El uso de tiempos de mezclado muy largos puede desencadenar la degradación de alguno de los componentes del sistema ligante lo que provoca un decaimiento del par de torsión con el tiempo.

B) Medidas de densidad

Para comprobar que el proceso de mezclado se ha realizado correctamente, se efectuaron cinco medidas de densidad de distintas porciones de los “feedstocks” producidos. Las medidas de densidad fueron realizadas con un picnómetro de Helio y los valores obtenidos se compararon con los valores de densidad teóricos calculados a partir de la regla de las mezclas.

C) Estudio de la microestructura

Por último, el estudio de la microestructura del feedstock mediante MEB permite observar el grado de homogeneidad de la mezcla polvo-ligante revelando si existen zonas con una distribución de tamaños de partícula distinta o áreas que presentan una disminución del contenido de polvo frente a las zonas circundantes.

4.2.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO

La caracterización térmica de los diferentes “feedstocks” se realizó mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA) utilizando los equipos descritos anteriormente en el punto 4.2.2.2.

A) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó para determinar los puntos de fusión y solidificación de los distintos “feedstocks”. Las medidas se realizaron tomando muestras de 150 mg aproximadamente de material y el intervalo de temperaturas de estudio osciló entre 40 y 150°C utilizándose una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

B) Análisis Termogravimétrico (TGA)

El estudio termogravimétrico de los “feedstocks” fabricados permitió conocer cuáles eran los intervalos de degradación del sistema ligante en cada caso. Los análisis fueron realizados entre 30 y 600°C utilizando una temperatura de calentamiento de 10°C/min.

4.3 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

El estudio reológico de las mezclas polvo-ligante proporciona una información muy valiosa sobre el comportamiento de los “feedstocks” durante la etapa de moldeo por inyección. Es importante que el “feedstock” posea una viscosidad apropiada que permita su correcto flujo a través de los canales y bebederos hasta el interior del molde sin sufrir cambios acusados de viscosidad hasta que se haya completado el llenado del mismo. El estudio de las propiedades reológicas debe realizarse en condiciones parecidas de temperatura y velocidad de cizalla a las que se van a tener durante el proceso de inyección del material, lo que permitirá evaluar si la mezcla puede o no utilizarse para tal fin.

Para el estudio reológico de los materiales se ha utilizado un reómetro capilar de la marca ThermoHaake modelo Rheoflizer con control variable de la velocidad de cizalla.

Los parámetros estudiados se presentan a continuación.

4.3.1 MEDIDAS DE VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad de los fluidos debida a las fuerzas intermoleculares (en el caso de los materiales poliméricos al rozamiento entre sus cadenas poliméricas), que impide que se produzcan cambios en un tiempo finito, de modo que cuando se aplica una fuerza sobre el material se observa una cierta resistencia a fluir. Esta magnitud puede obtenerse como la relación entre el esfuerzo necesario para conseguir una determinada velocidad de deformación en el fluido (Ecuación 4.3.1):

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 4.3.1})$$

donde η es la viscosidad [Pa·s], τ es el esfuerzo de cizalla [Pa] y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla [s⁻¹].

Las mezclas polvo-ligante fabricadas fueron estudiadas en el intervalo de temperaturas entre 150°C y 190°C que se corresponde con el intervalo en el cual todos los componentes del sistema ligante se encuentran en estado fundido sin que se produzca la degradación térmica de ninguno de ellos. Dentro de este intervalo de temperaturas debe estar la temperatura de mezclado y de inyección. Estudios realizados por Randall M. German [2] sugieren que, para evitar problemas durante la etapa de inyección, la viscosidad de un “feedstock” debe ser menor a 1.000 Pa·s cuando es sometido a velocidades de cizalla comprendidas entre 100 y 1.000 s⁻¹, que es el intervalo de velocidades de cizalla que comúnmente actúan sobre el material durante la inyección. El intervalo de velocidades de cizalla utilizadas en este trabajo para el estudio reológico de los materiales, osciló entre 10 y 10.000 s⁻¹ para conseguir una caracterización completa y más amplia de los mismos.

Como estudio preliminar, se comprobó la diferencia que existe entre los valores de viscosidad real y aparente. Este estudio se realizó con el “feedstock” de bronce fabricado únicamente con polvo OSP (100% esférico). La viscosidad aparente de este material se midió entre 160°C y 190°C utilizando tres capilares con relaciones longitud/diámetro distintas ($L/D=10, 20$ y 30). A partir de los datos obtenidos y aplicando las correcciones pertinentes (correcciones de Bagley y Rabinowitsch) se calcularon los valores de viscosidad real para este material. La comparación de los valores reales y aparentes reflejó que ambos son muy parecidos cuando se utiliza una geometría de capilar con una relación $L/D=30$, siendo los valores de viscosidad aparente un poco más elevados que los reales (la curva de viscosidad aparente está desplazada hacia arriba y a la izquierda respecto a la curva de viscosidad real). Debido a esto, para el resto de materiales fabricados sólo se calculó la viscosidad aparente utilizando un capilar con una relación longitud/diámetro $L/D=30$.

4.3.2 CÁLCULO DE LOS ÍNDICES DE FLUJO

La mayoría de los sistemas ligantes utilizados en la tecnología de moldeo por inyección presentan un comportamiento pseudoplástico. Esto provoca que la viscosidad del material disminuya a medida que se incrementa la velocidad de cizalla. Este fenómeno representa una notable ventaja ya que durante el proceso de inyección el material se ve sometido a velocidades de cizalla elevadas.

Como se ha explicado en el capítulo titulado “Marco Teórico”, el comportamiento de materiales pseudoplásticos se puede describir mediante la ley de potencias de Ostwald y De Waele [23,24]. Dicha ley viene dada por la siguiente expresión (Ecuación 4.3.2):

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 4.3.2})$$

donde K es una constante. El exponente “ n ” se denomina índice de la ley de potencias o índice de flujo y proporciona el grado de sensibilidad de la viscosidad respecto a las variaciones de velocidad de cizalla. Los índices de flujo se obtienen de la pendiente de la recta resultante al representar los valores de esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla obtenidos con el reómetro capilar en escala doblemente logarítmica. Un exponente “ n ” menor que la unidad indica que el material es pseudoplástico, aumentando dicho carácter según el valor de “ n ” se hace más pequeño. El estudio del índice de flujo en los distintos “feedstocks” fabricados permite evaluar y comparar su grado de pseudoplasticidad estableciendo cómo varía este parámetro con la morfología y la distribución de tamaños de partícula del polvo de partida.

La obtención de los índices de flujo se llevó a cabo midiendo el esfuerzo de cizalla con el reómetro capilar en el intervalo de temperaturas entre 150°C y 190°C, utilizando velocidades de cizalla entre 10 y 10.000 s^{-1} .

4.3.3 DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO UMBRAL

Debido a la existencia de interacciones débiles entre las partículas de polvo, los “feedstocks” pueden comportarse como un sólido y no fluir hasta que se alcanza un cierto valor de esfuerzo de cizalla. El esfuerzo mínimo que es necesario aplicar a un material para que empiece a fluir se conoce con el nombre de esfuerzo umbral [25]. Éste parámetro se ha calculado utilizando el modelo de Casson [26] que viene dado por la Ecuación 4.3.3.

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \eta \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (\text{Ec. 4.3.3})$$

donde τ_0 es el esfuerzo umbral como se expuso en el apartado 3.1.3.

Valores altos del esfuerzo umbral pueden ser perjudiciales para el proceso de moldeo provocando un flujo anómalo durante la inyección que puede conducir a un llenado incompleto del molde o a la aparición de defectos de moldeo como líneas de unión en las piezas inyectadas.

El estudio de los valores de esfuerzo umbral se llevó a cabo en mezclas polvo-ligante con contenidos en volumen de polvo desde 55% hasta 78%, en el intervalo de temperaturas entre 150°C y 190°C.

4.3.4 EVALUACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN

Otro factor que debe ser estudiado, es la influencia que presenta la temperatura sobre las propiedades reológicas de los “feedstocks”. Para tal fin, se pueden utilizar los valores de la energía de activación, entendiendo que este parámetro es una medida de la dependencia de la viscosidad del “feedstock” con la temperatura. Dicha dependencia posee una gran importancia en la etapa de moldeo ya que, durante la inyección el material sufre un cambio brusco de temperatura al pasar de la boquilla al interior del molde. Si la dependencia de la viscosidad con la temperatura es muy elevada, puede causar una variación grande de viscosidad durante el llenado del molde que conduce a la aparición de defectos en las piezas fabricadas. Valores elevados de E_a implican una dependencia alta de la viscosidad con la temperatura y, por tanto, son perjudiciales para el proceso de inyección.

La relación entre viscosidad y temperatura es de tipo Arrhenius como se muestra en la Ecuación 4.3.5:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{(E_a/RT)} \quad (\text{Ec. 4.3.5})$$

donde E_a es la energía de activación y R la constante de los gases ideales. La energía de activación se obtiene calculando la pendiente de la recta resultante de representar el logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura. Algunos autores consideran que la energía de activación no debe sobrepasar los 40 kJ/mol para que la

inyección no se vea perjudicada por los cambios de temperatura que existen durante la inyección [27].

Los valores de energía de activación fueron calculados para mezclas polvo-ligante con contenidos en volumen de polvo desde 55% hasta 78%, en el intervalo de temperaturas entre 150°C y 190°C. El estudio de este parámetro se realizó a tres velocidades de cizalla distintas, 500, 1.000 y 5.000 s⁻¹.

4.3.5 CÁLCULO DE ÍNDICES REOLÓGICOS

El índice reológico (α_{STV}) fue desarrollado para comparar la capacidad de moldeo que presentan los materiales plásticos [28], aunque su uso se ha extendido para el estudio de otro tipo de materiales como son los “feedstocks” utilizados en PIM. Este parámetro implica la determinación de la viscosidad de un material en el intervalo de temperaturas y de velocidades de cizalla que se desea estudiar, calculándose los factores que relacionan la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla (índice de flujo) y la dependencia de la viscosidad con la temperatura (energía de activación). De este modo, se utiliza la viscosidad (η), el índice de flujo (n) y la energía de activación (E_a) para obtener un valor numérico (α_{STV}) que está relacionado de manera directa con la fluidez promedio lograda durante una operación de moldeo. De este modo, el índice reológico viene dado por la Ecuación 4.3.6:

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta_o} \frac{\left| \frac{\partial \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma}} \right|}{\left| \frac{\partial \log \eta}{\partial 1/T} \right|} \quad (\text{Ec. 4.3.6})$$

donde el primer término ($1/\eta_o$) representa la fluidez de referencia del material (medida bajo condiciones de temperatura y velocidad de cizalla constantes), el segundo término ($\partial \log \eta / \partial \log \dot{\gamma}$) representa la pendiente de la curva obtenida al representar $\log \eta$ frente a $\log \dot{\gamma}$, es decir, $n-1$ y el tercer término ($\partial \log \eta / \partial 1/T$) es la pendiente de la curva obtenida al representar $\log \eta$ frente a $1/T$ o, lo que es lo mismo, E_a/R . De este modo, se puede reescribir la ecuación 4.3.6 del siguiente modo:

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta_o} \frac{|n - 1|}{E_a / R} \quad (\text{Ec. 4.3.7})$$

Las mezclas se comparan teniendo en cuenta que a mayor valor de α_{STV} , mejores son sus características reológicas. Esto implica que a valores de viscosidad, índice de flujo y energía de activación menores, mayor es el índice reológico y, por tanto, presenta una capacidad de moldeo mayor. Es necesario poner de manifiesto que las comparaciones a través del índice reológico sólo se pueden realizar cuando se estudian muestras con la misma composición química, que en el caso del PIM implica comparar mezclas fabricadas a partir del mismo sistema ligante.

Los valores del índice reológico se calcularon para el intervalo de temperaturas entre 150°C y 190°C a dos velocidades de cizalla distintas, 500 y 1.000 s⁻¹.

4.4 MOLDEO POR INYECCIÓN

Una vez finalizada la fabricación del “feedstock”, comprobada su homogeneidad y caracterizado reológicamente para establecer si es posible realizar su moldeo sin problemas, es el momento de inyectarlo en el molde. Para tal fin se ha utilizado una máquina inyectora de las que se utilizan normalmente para la inyección de materiales plásticos adaptada para poder trabajar con mezclas que contienen polvos metálicos y cerámicos. La máquina inyectora utilizada es de la marca Arburg modelo Allrounder 220S 250-60 (Figura 4.4.1). Los números que aparecen en el modelo hacen referencia a las principales características técnicas del equipo que son una carrera máxima de 220 mm, una fuerza de cierre de 250 kN (25 toneladas) y una fuerza de apertura de 60 kN. El equipo está dotado de una unidad de control que permite seguir en tiempo real cómo se desarrolla el proceso de inyección mediante la graficación de los principales parámetros de proceso.

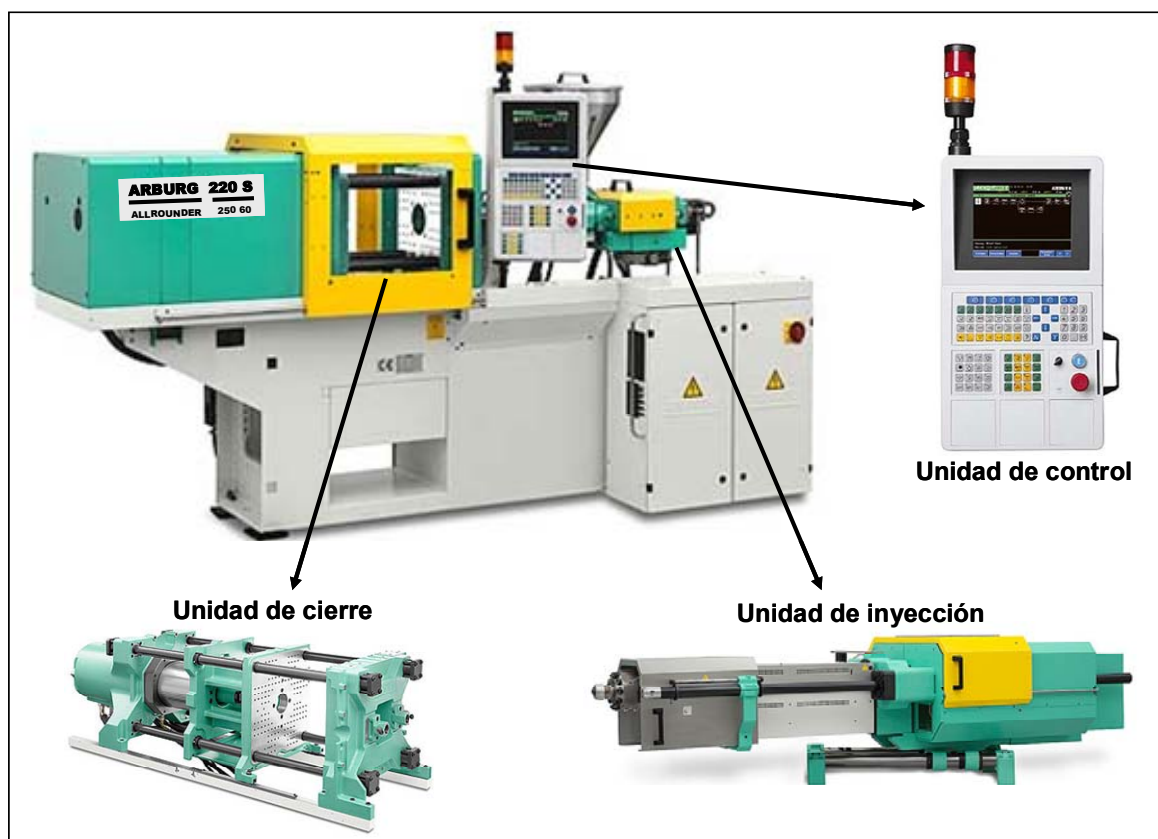


Figura 4.4.1. Imagen de la máquina inyectora de Arburg modelo Allrounder 220S-250-60.

Debido al mayor desgaste por abrasión de los componentes de la máquina inyectora en el procesado por PIM, es necesario recubrir tanto la cámara como el husillo para aumentar su dureza superficial e impedir que se deteriore en un corto espacio de tiempo. En consecuencia, al cilindro y a la boquilla les ha sido aplicado un recubrimiento

superficial de nitruro de titanio con el objetivo de reducir su desgaste por abrasión. Además, el husillo presenta una geometría especialmente diseñada para PIM y es bimetálico, con lo que se aumenta considerablemente su dureza.

Las principales características técnicas del equipo se recogen en la Tabla 4.4.1.

Tabla 4.4.1. Principales características técnicas de la máquina inyectora.

UNIDAD DE CIERRE	
Fuerza máxima de cierre	250 kN
Fuerza máxima de apertura	60 kN
Carrera de apertura	275 mm
Fuerza del expulsor máxima	18 kN
Carrera del expulsor máxima	95 mm
UNIDAD DE INYECCIÓN	
Diámetro del husillo	22 mm
Carrera máxima del husillo	80 mm
Par de torsión máximo	180 Nm
Volumen máximo de inyección	30 cm ³
Presión máxima de inyección	2340 bar
Flujo máximo de inyección	78 cm ³ /s
Fuerza máxima de apoyo de la boquilla	40 kN
Carrera máxima de la boquilla	220 mm

El molde que lleva incorporado la máquina inyectora fue fabricado en acero de herramientas endurecido para resistir la abrasión de las partículas de polvo inyectadas. Además, las cavidades en las que se inyecta el “feedstock” han sido electro-pulidas para conseguir un correcto acabado superficial en las piezas fabricadas. Su diseño difiere del de los moldes utilizados para la inyección de plásticos, habiéndose utilizado un bebedero de mayores dimensiones para evitar su colapso durante el llenado como consecuencia de la mayor viscosidad que presentan los “feedstocks” en comparación con los plásticos de uso común.

El molde permite inyectar tres tipos de piezas con diferentes geometrías ya que está dotado de un sistema selector con el que se puede elegir cuál de ellas se quiere fabricar. Las dimensiones de las tres piezas se muestran en la Figura 4.4.2. Como puede apreciarse, una de las piezas tiene la forma de una probeta para realizar ensayos de flexión, la siguiente es un espécimen para realizar ensayos de tracción y la última es un toroide, que se puede utilizar para estudiar las propiedades magnéticas de un material. En la parte derecha de la figura aparece una foto de las cavidades del molde en la que se puede observar cómo están dispuestas las piezas y el canal principal de inyección (bebedero) que es el lugar por donde entra el “feedstock” impulsado desde la unidad de inyección.

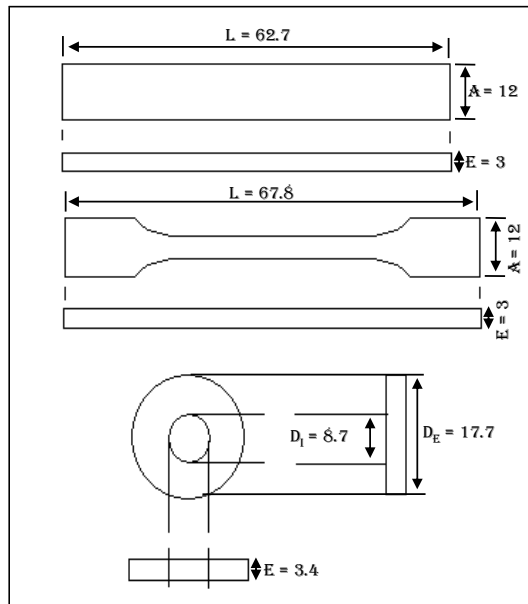


Figura 4.4.2. Izquierda) Geometría y dimensiones de las tres piezas que componen el molde. Derecha) Cavidades del molde utilizado en este trabajo.

El ciclo de inyección consta de varias etapas cuyos parámetros son fácilmente modificables durante el proceso a través de la unidad de control. La Figura 4.4.3 muestra un esquema con todas las etapas que componen el ciclo. Como se aprecia en la figura, el ciclo comienza con el cierre del molde, a continuación la unidad de inyección avanza hasta que la boquilla entra en contacto con el plato fijo en el que se sitúa la compuerta de entrada al molde, momento en el cual se produce la inyección del material.



Figura 4.4.3. Esquema del ciclo de inyección utilizado.

El material rellena el molde y, una vez introducido el volumen de material seleccionado, la unidad de inyección se mantiene en esa posición aplicando la presión de mantenimiento hasta que el material ha solidificado en la compuerta de entrada (bebedero). La máquina deja de aplicar la post presión y mientras que la pieza inyectada solidifica dentro del molde, comienza la dosificación de más material a la vez que retrocede el husillo y la unidad de inyección. A continuación, se abre el molde y los expulsos hacen salir el componente moldeado. Finalmente, los expulsos retroceden y se inicia otro ciclo de inyección.

4.4.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN

Los parámetros de inyección son las diferentes variables que se pueden modificar a través del sistema de control de la máquina inyectora y que modifican en algún aspecto el funcionamiento de la misma. Durante la inyección, debido a que cada “feedstock” posee unas propiedades reológicas diferentes, es necesario optimizar algunos de estos parámetros antes de comenzar la fabricación en serie de piezas de modo que el proceso transcurra con la máxima eficiencia. Además, cuando se desea cambiar el tipo de pieza a inyectar, la morfología de la cavidad se hace diferente, lo que requiere una nueva optimización de los parámetros de inyección.

De todos los parámetros de inyección, existen varios que se consideran “fijos”, ya que atienden a consejos del fabricante en relación al movimiento de los diferentes componentes de la inyectora. De este modo, los parámetros que regulan el movimiento del molde, expulsos, unidad de inyección y husillo (retroceso y dosificación) se van a mantener fijos para todos los “feedstocks” inyectados y no se tendrán en cuenta como parámetros optimizables.

Los parámetros a optimizar antes de comenzar la fabricación en serie de una pieza están relacionados con las etapas de inyección, post-presión y enfriamiento de las piezas. Estos parámetros se muestran a continuación en el orden que deben ser optimizados:

A) Temperatura de inyección

La temperatura de inyección se determina en función de los puntos de fusión e intervalos de degradación obtenidos de los análisis térmicos (DSC, TGA) realizados sobre el sistema ligante. De este modo, se selecciona una temperatura que sea superior a los puntos de fusión de los componentes del sistema ligante pero que esté por debajo de sus intervalos de degradación. Además, la temperatura debe ser seleccionada teniendo en cuenta que la viscosidad de la mezcla durante el moldeo debe ser apropiada, situándose por debajo de 1.000 Pa·s en el intervalo de velocidades de cizalla que se producen durante la inyección (100-1.000 s⁻¹).

La cámara de la unidad de inyección en la que se aloja el husillo está dividida en cuatro zonas consecutivas con control independiente de temperatura. De este modo, la

temperatura se selecciona de modo que vaya aumentando a lo largo de la cámara desde la zona de alimentación hacia la boquilla. Esto ayuda al material a avanzar a través de la cámara al igual que ocurriría con la extrusora de doble husillo utilizada en la etapa de mezcla.

Su incorrecta elección puede provocar la aparición de un gran número de defectos como líneas de flujo, líneas de unión, rebabas o delaminación.

B) Temperatura del molde

La temperatura del molde se selecciona teniendo en cuenta que el material debe solidificar en su interior de modo que, cuando éste se abre al final del ciclo de inyección, la pieza debe poseer la suficiente resistencia como para mantener la geometría adquirida dentro del molde. La temperatura del molde debe ser, por tanto, inferior a la temperatura de solidificación de los distintos componentes del sistema ligante y dar lugar a una resistencia aceptable en las piezas moldeadas.

C) Volumen de inyección

El volumen de inyección depende fundamentalmente del volumen de la cavidad del molde que se pretende rellenar, es decir, del volumen de la pieza más el de los canales por los que debe viajar el material hasta llegar al molde. Para la optimización de este parámetro es preciso comenzar utilizando volúmenes de inyección bajos que provoquen un llenado incompleto del molde. A continuación se aumenta paulatinamente el volumen de inyección pesando las piezas obtenidas hasta que la masa de éstas permanezca constante frente a incrementos de volumen, lo que indica que el molde se rellena completamente.

Es necesario tener en cuenta que el volumen de inyección es la suma del volumen inyectado para formar la pieza más un cierto volumen de material (colchón) que impide que el “feedstock” retroceda una vez que ha sido introducido en el molde. El volumen inyectado y del colchón de material viene dado por el volumen de conmutación de modo que la diferencia entre el volumen de inyección y el de conmutación es el volumen de material introducido en el molde. De este modo, una vez determinado el volumen de inyección que se necesita para rellenar sin problemas la cavidad del molde, es necesario optimizar la cantidad de material que va a formar la pieza y la que actúa como colchón actuando sobre el volumen de conmutación. Comenzando la inyección con valores altos del volumen de conmutación se va reduciendo paulatinamente este parámetro hasta que no se observa ganancia de masa en las piezas fabricadas tomando este valor como el volumen de conmutación óptimo.

D) Flujo de inyección

El flujo de inyección depende fundamentalmente de la viscosidad del material, geometría de la pieza y diseño del molde. Debe elegirse de manera que el flujo del material durante el llenado del molde sea uniforme para evitar la aparición de defectos

como atrapamiento de burbujas de aire. Si la velocidad de inyección es demasiado elevada puede provocar la aparición de zonas con distinto color debidas al “quemado” del polímero. Si por el contrario, la velocidad es demasiado baja puede provocar un llenado incompleto, la delaminación de capas o la aparición de líneas de unión debido a que el material se enfría y solidifica antes de rellenar correctamente el molde.

E) Presión de inyección

La presión de inyección se elige en función de la viscosidad del material y del volumen de la pieza que se desea moldear. Este parámetro mantiene una estrecha relación con la velocidad de inyección, de modo que su valor debe ser lo suficientemente alto para que el equipo pueda alcanzar sin problemas el valor de velocidad de inyección establecido para llevar a cabo el moldeo. La incorrecta elección de la presión puede provocar la formación de defectos en las piezas. Una presión demasiado elevada puede conducir a la aparición de rebabas mientras que si es demasiado baja pueden aparecer líneas de unión o defectos en la superficie de las piezas a parte de falta de estabilidad dimensional.

F) Post-presión

Una vez optimizados los parámetros de inyección debe establecerse cómo se va a aplicar la post-presión o presión de mantenimiento. Ésta se define como la presión ejercida sobre el material una vez que concluye el llenado del molde y su función es la de reducir la contracción experimentada por el material durante su enfriamiento dentro del molde para maximizar la densidad en verde de las piezas. El inicio de la post-presión viene definido por el punto de conmutación, volumen que indica cuándo se pasa de la presión de inyección a la de mantenimiento. El valor máximo de la post-presión suele elegirse como el 80% de la presión de inyección, valor a partir del cual empieza a disminuir de manera gradual hasta llegar a cero.

G) Tiempo de enfriamiento

Desde el punto de vista del proceso, el tiempo de enfriamiento debe ser tan corto como sea posible (ya que aumenta el tiempo que dura el ciclo de inyección), pero suficiente para que el material solidifique y la pieza inyectada adquiera una resistencia adecuada. Va a depender de la geometría de la pieza que se desea inyectar, así como de algunas propiedades del material inyectado como su conductividad térmica.

4.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE

Una vez fabricadas las piezas en verde a partir de los diferentes “feedstocks” es necesario comprobar que el proceso de inyección se ha desarrollado correctamente y que las piezas producidas presentan unas características homogéneas. Para ello, se llevó a cabo una caracterización de las piezas en verde teniendo en cuenta los puntos que se detallan a continuación:

A) Inspección visual

Durante el proceso de inyección es indispensable realizar una inspección visual de las piezas para determinar si el proceso está transcurriendo de manera adecuada y si los componentes fabricados tienen la apariencia correcta. Las piezas que se rompen parcial o totalmente durante la extracción son separadas del resto de manera que al final del proceso se granulan de nuevo junto a las mazarotas para obtener “feedstock” con el que alimentar la inyectora.

B) Control dimensional

Para estudiar el control dimensional que presenta el procesado PIM, se midieron las dimensiones de 30 piezas de cada tipo de “feedstock” moldeado. Cada dimensión (longitud, ancho y espesor en probetas de flexión y tracción y diámetros externo, interno y espesor en probetas toroidales) se midió tres veces con un calibre que tiene una centésima de milímetro de precisión y se calculó el valor medio. Teniendo en cuenta los valores obtenidos se determinó el control dimensional alcanzado en los componentes inyectados para cada tipo de “feedstock”.

C) Control de masa

Del mismo modo, se llevó a cabo un control de masa de las piezas fabricadas. Esto permitió al mismo tiempo realizar un control de calidad de los componentes obtenidos y un estudio de la homogeneidad del “feedstock”. Para tal fin se pesaron en una balanza de precisión (error de ± 0.0001 g) 40 piezas de cada tipo y se calculó la media y la desviación estándar.

D) Densidad de las piezas en verde

La densidad de las piezas en verde se ha determinado utilizando el método de Arquímedes mediante la norma MPIF 42 [29], estudiando la diferencia de masa entre las muestras antes y después de sumergirlas en agua destilada. Al igual que ocurre con las medidas realizadas para el control de masa de las piezas, las medidas de densidad permiten evaluar si el proceso de inyección se ha desarrollado correctamente y si el “feedstock” de partida es homogéneo. Las densidades obtenidas han sido comparadas con los valores teóricos de densidad calculados mediante la regla de las mezclas.

E) Resistencia a la flexión

Para comparar la resistencia de las piezas en verde fabricadas a partir de mezclas de polvos de partida con características distintas, se llevó a cabo un estudio de la resistencia a la flexión en tres puntos de los componentes obtenidos.

Para ello, se utilizaron las probetas de flexión mostradas en la Figura 4.4.2 de dimensiones 62.7 x 12 x 3 mm. Los ensayos se realizaron de acuerdo a la norma MPIF 41 [30] utilizando una máquina de ensayos universal con control electromecánico y una

célula de carga de 150 N. La distancia entre apoyos es de 25 mm y la velocidad de desplazamiento utilizada es de 1 mm/min.

La resistencia a la flexión (R_F) [N/mm^2] se ha calculado a partir de la Ecuación 4.4.1:

$$R_F = \frac{3 P L}{2 t^2 w} \quad (\text{Ec. 4.4.1})$$

donde P es la carga de rotura expresada en [N], L es la distancia entre apoyos [mm], t es el espesor de la pieza [mm] y w es su ancho [mm].

4.5 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

Como se explicó en el capítulo del Marco Teórico, la eliminación del sistema ligante (“debinding”) se puede realizar a través de distintos métodos dependiendo de los componentes que constituyen el sistema ligante y de la disponibilidad de los equipos. Esta etapa es una de las más importantes debido a la gran dificultad que supone eliminar el material polimérico dejando únicamente las partículas de polvo sin que se produzca una distorsión de la morfología de las piezas o aparezcan defectos. Hay que tener en cuenta que las partículas de polvo deben mantenerse en su lugar, manteniendo la forma del compacto gracias a la fricción superficial de las partículas y a una pequeña cantidad de ligante que las mantiene en su lugar.

Los sistemas ligantes utilizados en este trabajo están basados en tres componentes: polietileno de alta densidad (HDPE), cera parafínica (PW) y ácido esteárico (SA). Todos ellos pueden eliminarse térmicamente mediante degradación de sus cadenas poliméricas. Además, la cera parafínica y el ácido esteárico son solubles en disolventes orgánicos comunes por lo que su eliminación parcial o total puede realizarse mediante extracción con disolventes. Teniendo en cuenta estos factores, en este trabajo se decidió utilizar en la etapa de “debinding” ambos métodos para llevar a cabo la eliminación de los ligantes.

4.5.1 ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES

La eliminación con disolventes está restringida a la extracción de uno o varios componentes del sistema ligante que presentan un cierto grado de solubilidad en el disolvente utilizado y nunca se utiliza como único método de eliminación. En este trabajo, esta técnica de eliminación se ha empleado para extraer la parafina y el ácido esteárico, creando una red de porosidad abierta en las piezas que facilita la salida de los productos de la degradación térmica de los ligantes que se originan en la etapa posterior de eliminación térmica.

De todas las variantes posibles que están englobadas dentro del grupo de técnicas basadas en la eliminación con disolventes (extracción por inmersión, extracción supercrítica, condensación de disolvente en estado vapor y extracción catalítica), se ha elegido la extracción por inmersión por ser el método más sencillo y económico para extraer la parafina y el ácido esteárico. Como se explicó en el capítulo anterior, este método consiste en sumergir las piezas en un disolvente capaz de extraer uno o varios componentes del sistema ligante por disolución. De este modo, para optimizar esta etapa de eliminación es necesario realizar las siguientes tareas:

A) Elección del disolvente

A la hora de elegir el disolvente más adecuado es necesario tener en cuenta algunos factores como su afinidad por los componentes del sistema ligante que se desean

eliminar, su peligrosidad (cancerígeno, explosivo, tóxico, etc) y cual es su repercusión medioambiental. Para la realización de este estudio, se ha seleccionado como disolvente el hexano ya que tanto la parafina como el ácido esteárico son solubles en él y dentro de la familia de los disolventes orgánicos es uno de los que presenta menor peligrosidad e impacto medioambiental. A pesar de ello, es imprescindible realizar su eliminación a través de una empresa de tratamiento de residuos.

B) Elección de la temperatura de eliminación

La temperatura de operación viene definida por la temperatura de ebullición del disolvente que se pretende utilizar. Como cualquier proceso activado térmicamente, la velocidad de disolución de los compuestos ligantes dependerá de la temperatura de operación seleccionada. La tasa de evaporación del disolvente varía del mismo modo por lo que, dependiendo del equipo donde se pretenda realizar la extracción y de la capacidad de éste para captar el hexano en fase vapor, se puede utilizar una temperatura más o menos elevada. En este caso, la temperatura de ebullición del hexano es de 69 °C por lo que la extracción de los ligantes se ha llevado a cabo a una temperatura de 60°C en un recipiente hermético.

C) Optimización del tiempo de eliminación

El proceso de extracción mediante disolventes se ha realizado en el equipo que se muestra de manera esquemática en la Figura 4.5.1. Dicho equipo consta de un sistema de calefacción regulable con agitación magnética sobre el que se sitúa el contenedor relleno del disolvente. Las piezas se sitúan sobre un soporte agujereado que permite que el flujo de disolvente pase a través de él sin problemas. A continuación se cierra con una tapa hermética a través de la cual se mete un termómetro para controlar la temperatura del disolvente.

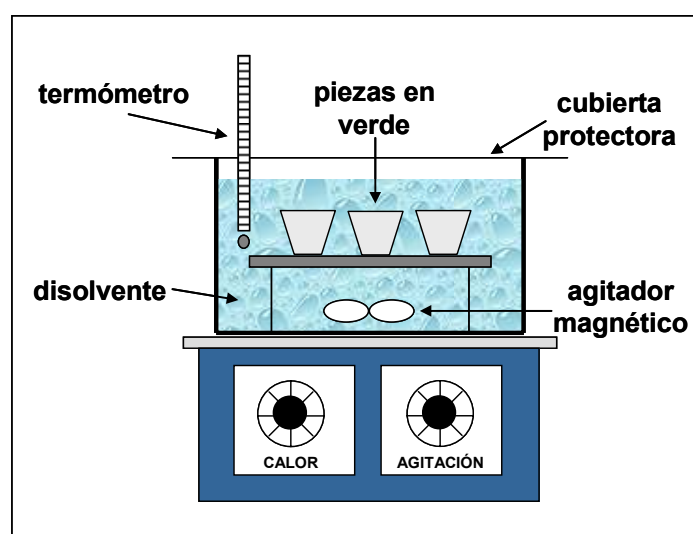


Figura 4.5.1. Equipo utilizado para la optimización del tiempo de inmersión en el disolvente.

La optimización del tiempo necesario para realizar la extracción de la cera parafínica y del ácido esteárico se realizó a partir de las probetas de flexión moldeadas, midiendo con una balanza de precisión (± 0.0001 g) la pérdida de masa que se produce después de diferentes tiempos de inmersión en el disolvente a una temperatura de 60°C. Conociendo la fracción en peso de parafina y ácido esteárico en cada tipo de “feedstock”, se evaluó el tiempo necesario bajo estas condiciones de operación para conseguir una extracción total de los ligantes.

4.5.2 ELIMINACIÓN TÉRMICA

El proceso de eliminación del sistema ligante mediante degradación térmica es el método más extensamente utilizado en la tecnología PIM pudiéndose utilizar de manera aislada o combinado con otros métodos de eliminación como la extracción con disolventes. En este trabajo se han utilizado ambas posibilidades ya que, para la eliminación del ligante en las piezas de bronce se ha estudiado la utilización de ciclos térmicos únicamente y la combinación de ambas técnicas de eliminación, utilizando una etapa de extracción con disolventes seguida de una etapa de eliminación térmica. El “debinding” de las piezas de Inconel 718 se ha realizado en todos los casos utilizando la combinación de técnicas de extracción con disolventes seguida de eliminación térmica.

El equipo utilizado para realizar la eliminación térmica es un horno de la marca Goceram modelo GC-DC-50 con control de atmósfera. Este horno posee un ventilador en la parte posterior que ayuda a renovar y homogeneizar la atmósfera en su interior desplazando los productos de degradación del sistema ligante que son recogidos a la salida del horno en un condensador. El horno también está dotado de un controlador de temperatura que permite programar el ciclo térmico.

A) Diseño del ciclo térmico

El ciclo térmico se ha diseñado en función de los análisis térmicos (DSC,TGA) realizados a los sistemas ligantes y “feedstocks”. De este modo, se puede determinar los intervalos de degradación y las temperaturas a las que ésta se produce a mayor velocidad. Estos datos permiten construir un ciclo térmico con sucesivas rampas y mesetas que permita una eliminación lenta y progresiva con el objetivo de evitar la aparición de defectos. Tanto para el bronce como para el Inconel 718 se han probado diferentes atmósferas durante el ciclo de eliminación del ligante como H₂, Ar, N₂-10H₂, aire e incluso para la superaleación se ha estudiado la posibilidad de realizar el tratamiento en vacío. Las velocidades de calentamiento fueron distintas dependiendo del material y de las características del polvo. La temperatura máxima de eliminación estuvo en torno a 500°C en la mayoría de los ciclos. En algunos casos fue necesario realizar un tratamiento posterior de presinterización para aumentar la resistencia de los componentes en marrón y poder manipularlos hasta la siguiente etapa de sinterización.

B) Contenido de carbono residual y oxígeno absorbido

El contenido de carbono de las piezas en marrón, comparado con el contenido de carbono inicial del polvo, determina el grado de eliminación del ligante conseguido durante el proceso. El contenido de carbono se ha medido con un equipo analizador LECO modelo CS-200.

El contenido en oxígeno permite evaluar si el ciclo se ha desarrollado correctamente y la atmósfera utilizada ha sido suficientemente protectora. Tiene especial importancia en materiales con una gran afinidad por el oxígeno ya que las partículas de polvo de éstos tienen facilidad para reaccionar con el oxígeno y crear una película de óxido superficial que puede impedir parcial o totalmente su sinterización. Las medidas del contenido de oxígeno se han realizado en un equipo analizador LECO modelo TC-500.

4.6 SINTERIZACIÓN

La etapa de sinterización permite consolidar el material pasando de un componente formado por partículas de polvo individuales a un grado de densificación mucho más elevado gracias a la unión de dichas partículas entre sí. Para ello, debido a que este proceso está activado térmicamente, es necesario calentar el material hasta una temperatura cercana a su punto de fusión para facilitar el movimiento atómico. Para la elaboración de este trabajo y, debido a que se ha realizado sobre dos materiales con una naturaleza muy distinta, ha sido preciso utilizar diferentes hornos que permitieran trabajar bajo condiciones de temperatura y atmósfera adecuadas.

La sinterización de las piezas de bronce 90/10 se ha realizado en un intervalo de temperatura entre 800°C y 870°C utilizando diferentes atmósferas protectoras durante el proceso como N_2 -10 H_2 -CH $_4$ y H_2 puro. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min mientras que los tiempos de permanencia a la máxima temperatura de sinterización variaron entre 30 y 60 minutos.

La sinterización de los componentes de superaleación se ha llevado a cabo en vacío en el intervalo de temperaturas entre 1240°C y 1300°C. La velocidad de calentamiento utilizada ha sido 5°C/min y el tiempo de permanencia a la máxima temperatura de sinterización ha variado entre 60 y 360 minutos.

4.6.1 DENSIDAD RELATIVA

Para estudiar el grado de sinterización alcanzado y determinar las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de sinterización, se ha medido la densidad de las piezas obtenidas a través del método de Arquímedes (norma MPIF 42 [29]). Para realizar las medidas de densidad mediante este método es necesario comparar las pesadas antes y después de sumergir las piezas en agua. Previamente, es preciso aplicar en la superficie de la pieza una laca que sella la porosidad abierta, por lo que el cálculo de la densidad se realiza teniendo en cuenta la masa de laca depositada.

4.6.2 CONTRACCIÓN Y CONTROL DIMENSIONAL

Ya que la sinterización conlleva una disminución del volumen de la pieza provocado por la eliminación de la porosidad y la densificación del material, la contracción se puede tomar como una medida indirecta del grado de sinterización. De este modo, el cálculo de la contracción que experimenta el material durante la sinterización permite establecer en qué grado se produce ésta bajo las condiciones de atmósfera, temperatura máxima y velocidad de calentamiento en las que se desarrolla el ciclo térmico. Es importante tener en cuenta que la contracción también depende del grado de porosidad de partida de las piezas, es decir, de la carga de polvo y ligante con las que se fabricaron. Además, las

diferentes piezas deben experimentar una contracción similar bajo un mismo ciclo de sinterización para que el proceso de producción sea reproducible.

Las medidas de contracción se realizaron midiendo las dimensiones de las piezas después de la sinterización con un calibre (error ± 0.01 mm) y comparándolas con las dimensiones de partida mediante la Ecuación 4.6.1.

$$\Delta d = [(d_i - d_f) / d_i] \times 100 \quad (\text{Ec. 4.6.1})$$

donde d_i y d_f son las dimensiones de la pieza en verde y sinterizada, respectivamente.

4.6.3 POROSIDAD

La determinación de la porosidad se puede realizar utilizando un programa informático de análisis de imagen sobre las micrografías de los materiales fabricados. Para ello, las piezas obtenidas tras la sinterización son desbastadas y pulidas hasta obtener una superficie especular. Al observar estas superficies con un microscopio óptico (marca Olympus, modelo GX71) se aprecian zonas de tonalidad más oscura. Estas zonas se corresponden con los poros del material. Con la ayuda del programa, se calcula el porcentaje de zona oscura en cada imagen que se corresponde con el porcentaje de porosidad. Para realizar este estudio, se ha medido la porosidad en cinco imágenes representativas de los distintos materiales de bronce fabricados presentándose la medida como la media de los cinco valores acompañada de su desviación estándar.

En el estudio de los materiales de Inconel no se ha medido el porcentaje de porosidad. En su lugar, la forma, tamaño y distribución de la porosidad fue determinada por MEB utilizando electrones retrodispersados. La preparación de las muestras de Inconel 718, se llevó a cabo desbastando y puliendo la superficie de la sección transversal de los componentes obtenidos. El ataque utilizado para revelar la porosidad consistió en una disolución constituida por 2g de CuCl_2 , 40 mL de HCl y 50 mL de etanol. Los componentes fueron sumergidos en dicha solución durante 20 segundos aproximadamente y a continuación se pulieron de nuevo.

4.6.4 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL

El estudio microestructural se ha realizado desbastando y puliendo la superficie de la sección transversal de las piezas obtenidas. Para revelar los límites de grano y las distintas fases que componen la microestructura de los materiales fabricados fue necesario atacar químicamente las superficies previamente pulidas. En el caso del bronce 90/10 el ataque se realizó con una solución de FeCl_3 -HCl-etanol elaborada disolviendo 5 g de FeCl_3 en 2 ml de HCl y diluyendo la mezcla en 95 ml de etanol. El ataque se realizó manteniendo sumergidas las piezas durante 20 segundos en la solución descrita previamente a temperatura ambiente.

En el caso de los materiales de Inconel 718 fabricados no se ha llevado a cabo un estudio de su microestructura.

4.6.5 NIVELES DE CARBONO Y OXÍGENO

La determinación de los contenidos de carbono y oxígeno en los materiales sinterizados permite evaluar si las condiciones en las que se ha realizado el ciclo de sinterización han sido adecuadas. Comparando el contenido de carbono con el de los polvos de partida se puede determinar si ha quedado carbono en el material al final del proceso o si se han producido pérdidas de este elemento durante la sinterización. Por su parte, el contenido de oxígeno proporciona una idea de si la atmósfera utilizada ha sido lo suficientemente protectora o es necesario modificarla.

Los análisis de carbono y oxígeno fueron realizados utilizando un analizador LECO CS-200 en el caso del carbono y LECO TC-500 para el oxígeno. Siempre se analizaron al menos tres muestras con las que se calculó la media y desviación estándar.

4.6.6 DUREZA

Los ensayos de dureza realizados variaron según el material a estudiar. En el caso del bronce se midió la dureza Brinell utilizando un indentador esférico de 2.5 mm de diámetro aplicando una carga de 62,5 kilopondios durante 30 segundos. La determinación de la dureza de los componentes del Inconel 718 sinterizados se llevó a cabo a través de medidas de dureza Vickers 30. Para ello se utilizó un indentador piramidal y se aplicó sobre los materiales una carga de 30 kilopondios durante 15 segundos.

4.6.7 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

La determinación de la resistencia a la flexión de los componentes de bronce fabricados se realizó de manera análoga a la utilizada para determinar la resistencia a la flexión de las piezas en verde (apartado 4.4.2). Para ello, se utilizaron las probetas de flexión mostradas en la Figura 4.4. Los ensayos se realizaron de acuerdo a la norma MPIF 41 [30] utilizando una máquina de ensayos universal con control electromecánico con una célula de carga de 14 kN. La distancia entre apoyos es de 25 mm y la velocidad de ensayo utilizada fue de 1 mm/min. La resistencia a la flexión (R_F) [N/mm^2] se ha calculado a partir de la Ecuación 4.4.1.

En el caso de los componentes de superaleación no se han realizado medidas de resistencia a la flexión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.M. German, "The importance of particle characteristics in powder injection molding", *Reviews in Particulate Materials*, vol. 1, pp. 109-160, 1993.
- [2] R.M. German, "Injection Molding of Metals and Ceramics", *Metal Powder Industries Federation*, 1997.
- [3] MPIF 04:1985, "Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus", *Metal Powder Industries Federation*, 1985.
- [4] MPIF 46:1986, "Determination of Tap Density of Metal Powders", *Metal Powder Industries Federation*, 1986.
- [5] J.R. Davis, "Powder Metallurgy Processing", *ASM Handbook of Copper*, pp. 222, 2001.
- [6] M.J. Donachie, S.J. Donachie, "Superalloys: A Technical Guide", *ASM International*, 2002.
- [7] A. Bose, J.J. Valencia, J. Spirko, R. Schmees, "Powder injection molding of Inconel 718 alloy", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 3, pp. 18-99, 1997.
- [8] ISO 1133:2005, "Plastics: Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics", *International Organization for Standardization*, 2005.
- [9] E. Rodriguez Senín, "Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables" *Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid*, Leganés, 2007.
- [10] K. Roetenberg, R. Raman, C. Whitman, I. Snider, R.M. German, "Optimization of the Mixing Process for Powder Injection Molding", *Powder Injection Molding Symposium*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 119-130, 1992.
- [11] R.M. German, "Optimization of the Powder-Binder Mixture for Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 51-65, 1989.
- [12] J. Warren, R.M. German, "The effect of powder characteristics on binder incorporation for injection molding feedstock", *Compendium on Metal Injection Molding II Metal Powder Industries Federation*, 1989.
- [13] R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding", *Materials Letters*, vol. 46, pp. 109-114, 2000.
- [14] L. Liu, N.H. Loh, B.Y. Tay, S.B. Tor, "Mixing and characterization of 316L stainless steel feedstock for micro powder injection molding", *Materials Characterization*, vol. 54, pp. 230-238, 2005.

- [15] R-Y. Wu, W-C. J. Wei, "Torque evolution and effects on alumina feedstock prepared by various kneading sequences", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 67-75, 2000.
- [16] Von H. Eilers, "The viscosity of emulsions made of highly viscous", *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 97, pp. 313-321, 1941.
- [17] M. Mooney, "The viscosity of a concentrated suspensions of spherical particles", *Journal of Colloid Science*, vol. 6, pp. 162-170, 1951.
- [18] S. H. Maron, P.E. Pierce, "Application o free-eyring generalizad flor theory to suspensions of spherical particles", *Journal of Colloid Science*, vol. 11, pp. 80-95, 1956.
- [19] J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer, "Rheology of concentrated suspensions", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 15, pp. 2007-2021, 1971.
- [20] J. Janardhana. Reddy, N. Ravi, M. Vijayakumar, "A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 2183–2190, 2000.
- [21] G. Herranz Sánchez-Cosgalla, "Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basadas en polietileno de alta densidad para el procesado de aceros rápidos tipo M2 mediante moldeo por inyección de metales", *Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid*, Leganés, 2004.
- [22] R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding", *Materials Letters*, vol. 46, pp. 109-114, 2000.
- [23] V.W. Ostwald, "Ueber die Geschwindigkeitsfunktion ver Viskosität disperser Systeme", *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 36 (2), pp.99-117, 1925.
- [24] De Waele, "Viscometry and plastometry", *Journal of Oil and Colour Chemists' Association*, vol. 6 (33), pp. 33-80, 1923.
- [25] J.M. Dealy, K.F. Wissbrun, "Melt rheology and its role in plastic processing", *Van Nostrand Reinhold, New York*, 1990.
- [26] N. Casson, "A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing INK type", *Rheology of Disperse Systems*, pp. 84-104, 1959.
- [27] F. Allaire, B. Marple, J. Boulanger, "Injection molding of submicrometer zirconia: blend formulation and rheology", *Ceramics International*, vol. 20, pp 319-325, 1994.
- [28] F.E. Weir, "Moldability of plastics base on melt rheology", *Society of Plastic Engineers Transactions*, vol. 3, pp. 32-36, 1963.
- [29] Norma MPIF 42, "Determination of density of compacted or sintered metal powder products", *Metal Powder Industries Federation*, 1991.
- [30] Norma MPIF 41, "Determination of transverse rupture strength of powder metallurgy materials", *Metal Powder Industries Federation*, 1991.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

CONTENIDOS

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	179
5.1 PROCESO DE MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”	180
5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE POLVO.....	180
5.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	183
5.1.2.1 SISTEMA LIGANTE HDPE-PW.....	184
5.1.2.2 SISTEMA LIGANTE HDPE-PW-AE.....	189
5.1.2.3 ELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE.....	190
5.1.3 MEZCLA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS “FEEDSTOCKS”.....	192
5.1.3.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA.....	192
5.1.3.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD DE LOS “FEEDSTOCKS”.....	192
5.1.4 CONCLUSIONES PARCIALES DEL PROCESO DE MEZCLA.....	198
5.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	200
5.2.1 COMPONENTES POLIMÉRICOS.....	200
5.2.2 SISTEMAS LIGANTES.....	202
5.2.3 MEZCLAS POLVO-LIGANTE (“FEEDSTOCKS”).....	205
5.2.4 CONCLUSIONES PARCIALES DEL ESTUDIO REOLÓGICO.....	206
5.3 MOLDEO POR INYECCIÓN.....	208
5.3.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN.....	208
5.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....	212
5.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES DEL MOLDEO POR INYECCIÓN.....	219
5.4 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....	220
5.4.1 ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES.....	220
5.4.2 ELIMINACIÓN TÉRMICA.....	222
5.4.3 CONCLUSIONES PARCIALES DE LA ETAPA DE ELIMINACIÓN.....	228
5.5 SINTERIZACIÓN.....	231
5.5.1 PRESINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	231
5.5.2 SINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	234
5.5.2.1 CICLOS TÉRMICOS DE SINTERIZACIÓN.....	234
5.5.2.2 NIVELES DE CARBONO, OXÍGENO Y NITRÓGENO.....	237
5.5.2.3 DENSIFICACIÓN DE LOS MATERIALES.....	239

5.5.2.4 CONTRACCIÓN Y CONTROL DIMENSIONAL.....	243
5.5.2.5 POROSIDAD.....	246
5.5.2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS.....	248
5.5.3 CONCLUSIONES PARCIALES ACERCA DE LA SINTERIZACIÓN.....	249
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	252
<u>ANEXOS</u>.....	259
<i>Anexo I: “Experimental and theoretical methods for the optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics”.....</i>	<i>261</i>
<i>Anexo II: “Rheological behaviour of MIM feedstocks fabricated from powders with different morphologies and particle size distributions”.....</i>	<i>277</i>
<i>Anexo III: “Optimization of Metal Injection Moulding of Bronze Powders with Irregular Shape”.....</i>	<i>299</i>
<i>Anexo IV: “Fabrication of Bronze Components by Metal Injection Moulding Using Powders with Different Particle Characteristics”.....</i>	<i>309</i>

V

Resultados y Discusión

En este capítulo se van a exponer los resultados más significativos que se han obtenido durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral junto con la discusión de los mismos. En algunas ocasiones, los resultados obtenidos en determinadas partes del proceso son presentados en forma de publicaciones científicas enviadas a revistas o congresos de interés científico. Para una mejor comprensión se ha dividido este capítulo en apartados y subapartados que se corresponden con las distintas etapas fundamentales del moldeo por inyección de polvos. En algunos casos se hará referencia a resultados desplegados en los artículos científicos a los que se ha hecho referencia, pero sin abandonar el hilo conductor del análisis de resultados. Al final de cada apartado se presentan las conclusiones parciales alcanzadas en cada etapa del procesado PIM.

5.1 PROCESO DE MEZCLA Y FABRICACIÓN DEL “FEEDSTOCK”

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE POLVO

La primera tarea a realizar una vez caracterizados los materiales de partida es la determinación de las mezclas de polvo a utilizar en este trabajo y su caracterización. En el caso del bronce se parte de tres tipos de polvo distintos como se ha comentado en el apartado 4.1.1. El objetivo propuesto en este caso es fabricar piezas de bronce mediante la tecnología MIM y evaluar cómo afecta la morfología y el tamaño de partícula de polvo sobre las distintas etapas del proceso. Para llevar a cabo este propósito se decidió utilizar los polvos de partida de manera individual y además fabricar mezclas de polvo en las que se fuera variando paulatinamente la proporción de los mismos. Esta metodología permite observar cambios en el procesado de las mezclas polvo-ligante. Con este fin se fabricaron nueve mezclas distintas de bronce, denominadas A, B, C, D, E, F, G, H e I a partir de los tres polvos de partida (OSP, W50 y W100) en las proporciones que se muestran en la Tabla 5.1.1 (mostrada anteriormente como Tabla 4.2.1 en el apartado 4.2.1).

Tabla 5.1.1. Mezclas de polvo utilizadas en la fabricación de los “feedstocks” de bronce.

Polvo/Mezcla	A	B	C	D	E	F	G	H	I
OSP	100	67	33	0	67	33	0	0	0
W50	0	33	67	100	0	0	0	67	33
W100	0	0	0	0	33	67	100	33	67

En la Figura 5.1.1 se muestran los valores de densidad aparente de las nueve mezclas de polvo preparadas a partir de los tres tipos de polvo de bronce de partida que se han utilizado en este estudio.

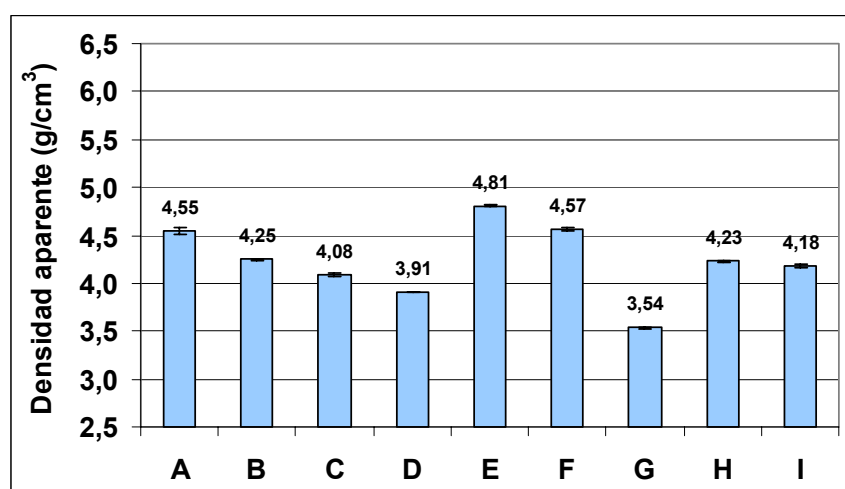


Figura 5.1.1. Valores de densidad aparente de las nueve mezclas de polvo de bronce.

Como se aprecia en la figura anterior, si se observan los valores de densidad de las mezclas A, B, C y D, la morfología de partícula presenta una gran influencia sobre el empaquetamiento del polvo. La adición de polvo con una morfología de partícula irregular provoca una disminución paulatina de la capacidad de empaquetamiento del polvo. Por el contrario, independientemente de si las partículas de polvo presentan una morfología esférica o irregular, mezclar polvos con tamaños de partícula distintos provoca un aumento de la capacidad de empaquetamiento con respecto a los polvos de partida.

En la Figura 5.1.2 se muestran los valores de densidad de polvo vibrado ("tap density") obtenidos para las nueve mezclas de polvo de bronce. La bibliografía sugiere que para que un polvo no experimente problemas durante el proceso PIM, el valor de su densidad vibrada debe corresponder al menos con el 50% del valor de su densidad real medida con el picnómetro de helio [1]. Todos los polvos y sus mezclas cumplieron este requisito aunque el polvo G (100% W100) presentó un valor de tan solo el 52%, situándose muy cerca del límite establecido. Si se comparan las mezclas A, B, C y D puede observarse de nuevo que la mejora en el empaquetamiento obtenida por vibración del polvo es mucho mayor cuando el polvo presenta morfología de partícula irregular [2]. En este caso, los valores de las cuatro mezclas se han equiparado y no se observa un cambio significativo entre ellas. Esto implica que el factor limitante en este caso es la distribución de tamaños de partícula del polvo y que la forma de las partículas no presenta una importancia notable sobre el empaquetamiento cuando el polvo es sometido a vibración. Este hecho puede observarse también atendiendo al valor de densidad vibrada de la mezcla G, la cual presenta la distribución de tamaños de partícula con una capacidad de empaquetamiento más baja. Los resultados obtenidos dejan patente de nuevo que al mezclar polvos con tamaños de partícula distintos (mezclas E, F, H e I) se aumenta la capacidad de empaquetamiento con independencia de la morfología de partícula que presentan los polvos.

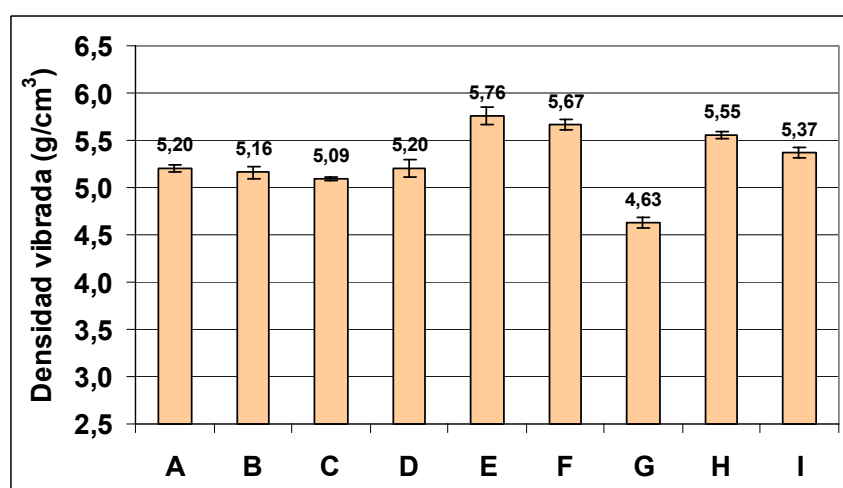


Figura 5.1.2. Valores de densidad vibrada (tap) de las nueve mezclas de polvo de bronce.

Una vez verificado que el polvo irregular presenta características peores de empaquetamiento y que mezclar polvos con tamaños de partícula distintos mejora esta característica del polvo, se pretende estudiar cómo influye la distribución de tamaño de partícula sobre el proceso PIM. Este estudio se realizó a partir de cuatro polvos de la superaleación Inconel 718 de morfología esférica y que presentan tamaños de partícula distintos. El objetivo en este caso fue la fabricación de piezas de Inconel 718 mediante MIM estudiando cómo influye la distribución de tamaño de partícula en cada etapa del proceso en función de la anchura de la misma y de si ésta es monomodal o bimodal.

Para llevar a cabo el estudio se fabricaron, a partir de los cuatro polvos de partida, cinco mezclas a las que se denominó 1, 2, 3, 4 y 5 en las proporciones que se indican en la Tabla 5.1.2 (mostrada anteriormente como Tabla 4.2.2 en el apartado 4.2.1).

Tabla 5.1.2. Mezclas de polvo utilizadas en la fabricación de los “feedstocks” de IN-718.

Polvo/Mezcla	1	2	3	4	5
INCO-1	0	0	100	50	25
INCO-2	100	50	0	0	25
INCO-3	0	0	0	50	25
INCO-4	0	50	0	0	25

Una vez más se ha podido comprobar a través de los valores de densidad aparente (Figura 5.1.3) que el hecho de mezclar polvos con tamaños de partícula diferentes (distribuciones bimodales) aumenta la capacidad de empaquetamiento con respecto del uso de manera independiente de los polvos de partida sin mezclar (distribuciones monomodales -Inco1: 2.96 g/cm³, Inco2: 4.19 g/cm³, Inco3: 3.5 g/cm³, Inco4: 4.36 g/cm³-). Como puede apreciarse, las mezclas 2 y 4 obtenidas mezclando polvos con distinto tamaño de partícula presentan un valor de densidad aparente más elevado al de las mezclas 1 y 3 que se corresponden con los polvos Inco2 e Inco1, respectivamente.

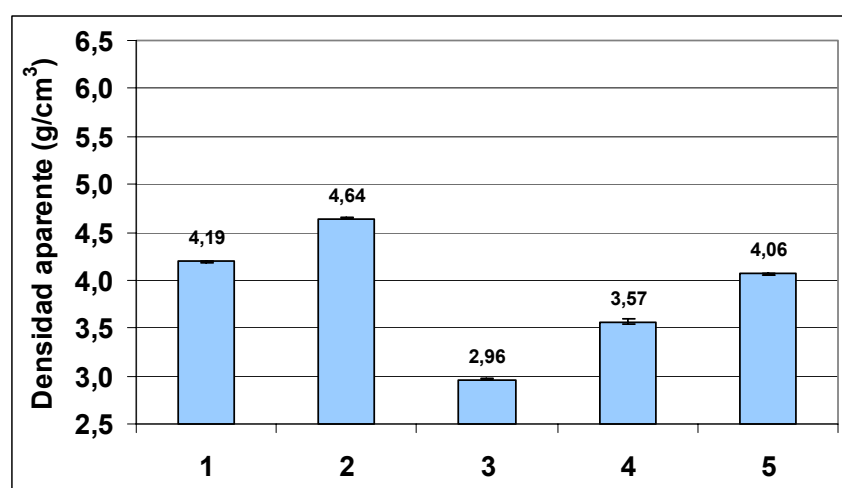


Figura 5.1.3. Valores de densidad aparente de las cinco mezclas de polvo de Inconel 718.

Cabe destacar que el polvo Inco1 (mezcla 3), debido a su pequeño tamaño de partícula, muestra el valor de densidad aparente más bajo. Un aumento del área superficial del polvo conduce a un incremento de la fricción entre las partículas y tiende a provocar mayores dificultades de empaquetamiento. A su vez, el polvo Inco3 está constituido por aglomerados de partículas de morfología irregular. En el estudio del bronce se comprobó que este tipo de morfología de partícula reduce la capacidad de empaquetamiento de las mezclas de polvos. De este modo, las mezclas 4 y 5 que presentan en su composición distintos contenidos de polvo Inco3, presentan una densidad aparente menor que la que cabría esperar si este polvo tuviera una morfología de partícula esférica.

En la Figura 5.1.4 se presentan los valores de densidad de polvo vibrado de las cinco mezclas de polvos de Inconel 718. Tanto la mezcla 2 como la 4 siguen presentando valores más elevados de densidad en comparación con los polvos de partida (mezclas 1 y 3). Este hecho verifica que el uso de mezclas con diferente tamaño de partícula provoca un aumento del empaquetamiento. Se puede comprobar que las mezclas 4 y 5, que presentan en su composición distintas proporciones del polvo Inco3, son las que han obtenido un aumento más acusado de densidad debido al vibrado de los polvos. De esta forma, al igual que ocurría en el caso del bronce, se ratifica que los polvos con morfología de partícula irregular, debido a que existe un mayor volumen de espacio sin ocupar entre las partículas, obtienen un mayor beneficio en su empaquetamiento a través del vibrado.

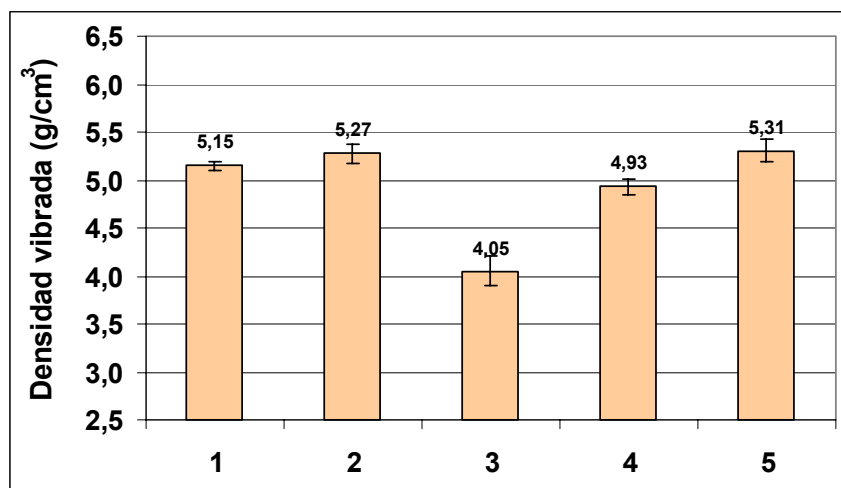


Figura 5.1.4. Valores de densidad vibrada de las cinco mezclas de polvo de Inconel 718.

5.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE

Los sistemas ligante utilizados en este estudio se han fabricado a partir de tres componentes poliméricos; un polietileno de alta densidad (HDPE), una cera parafínica (PW) y un agente surfactante (ácido esteárico -SA-). Para el estudio del proceso de

moldeo por inyección del bronce, el sistema ligante utilizado estuvo compuesto únicamente por polietileno de alta densidad y parafina al que se ha denominado sistema ligante HDPE-PW. Para el estudio realizado con los polvos de superaleación se utilizó un sistema ligante con una composición diferente en la que se incluyó el ácido esteárico a modo de agente surfactante. A este sistema ligante se le denominará HDPE-PW-SA. La caracterización de ambos se presenta a continuación de manera independiente.

5.1.2.1 SISTEMA LIGANTE HDPE-PW

Para determinar cuál es la composición más adecuada y, por tanto, qué proporciones de polietileno (HDPE) y parafina (PW) se deben utilizar para llevar a cabo el proceso MIM, se fabricaron mezclas HDPE-PW en las que se variaron los contenidos de ambos componentes (Tabla 5.1.3). Durante el proceso de mezclado se evaluó el par de torsión “torque” de la mezcla, que es una medida indirecta de la viscosidad y, una vez fabricadas, se llevó a cabo un análisis térmico de cada mezcla mediante termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos, unidos a los alcanzados con el estudio reológico de las mezclas HDPE-PW (mostrado en el apartado 5.2 de este capítulo), permitieron seleccionar la composición más conveniente para llevar a cabo el proceso PIM.

Tabla 5.1.3. Distintas composiciones fabricadas para el sistema ligante HDPE-PW.

	HDPE	70PE-30PW	60PE-40PW	50PE-50PW	40PE-60PW
% vol. HDPE	100	70	60	50	40
% vol. PW	0	30	40	50	60

A) Medidas del par de torsión

La medida del par de torsión de una mezcla proporciona una idea de cuál es la viscosidad del material. Este parámetro permite realizar comparaciones entre materiales del mismo tipo estableciendo cómo varía la viscosidad en función de alguna propiedad. La Figura 5.1.5 muestra las curvas del par de torsión obtenidas durante el proceso de mezclado del sistema ligante HDPE-PW para composiciones con contenidos de parafina entre 30% y 60%. Como se puede apreciar, todas las gráficas comienzan con varios picos que se corresponden con adiciones sucesivas de polietileno en forma de granza que provocan grandes aumentos del par de torsión. Una vez que el polietileno alcanza la temperatura de fusión se produce una caída rápida del par de torsión. La parafina añadida, debido a su bajo punto de fusión, funde casi instantáneamente y no provoca este tipo de elevaciones del par de torsión. Una vez que los componentes funden empiezan a mezclarse por la acción cizallante de los rotores hasta que alcanzan un valor de par de torsión constante que indica que la mezcla es homogénea. A pesar de ello, el proceso de mezclado se llevó a cabo en todos los casos durante treinta minutos para tener la certeza de que las mezclas eran totalmente homogéneas.

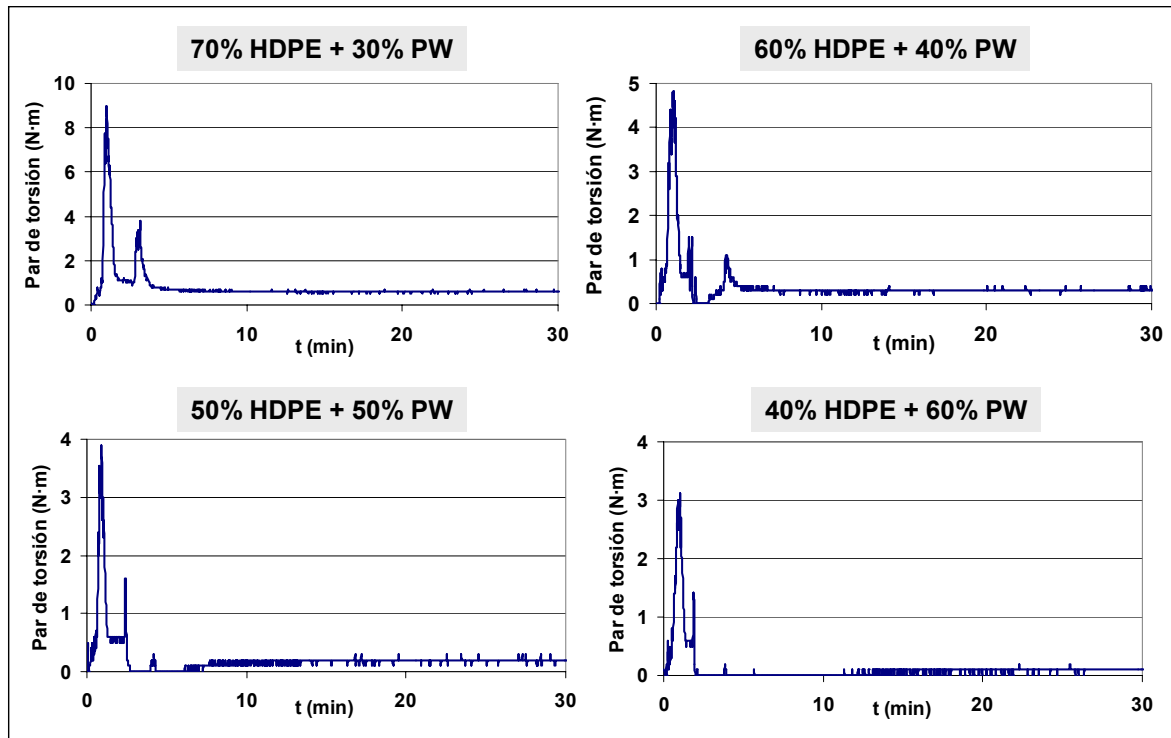


Figura 5.1.5. Curvas del par de torsión [N·m] en función del tiempo obtenidas durante el proceso de mezclado del sistema ligante HDPE-PW.

En la Figura 5.1.6 se ha representado el valor del par de torsión final (después de treinta minutos de mezclado) en función del contenido en cera parafínica en las mezclas HDPE-PW. Se aprecia una reducción del valor del par de torsión según aumenta el contenido en parafina en la mezcla, lo que supone una disminución de la viscosidad.

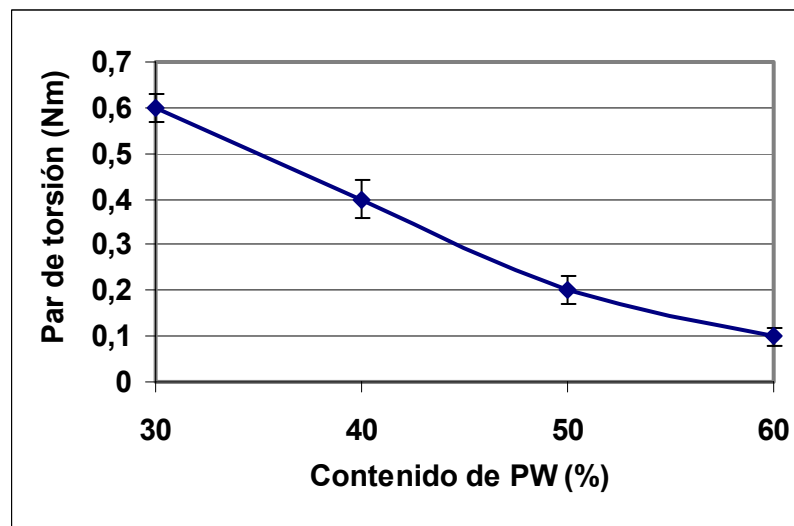


Figura 5.1.6. Par de torsión final [N·m] obtenido tras treinta minutos de mezclado en función del contenido en parafina (PW) del sistema ligante HDPE-PW.

B) Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura 5.1.7 muestra los análisis realizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las mezclas HDPE-PW fabricadas con diferentes contenidos de parafina.

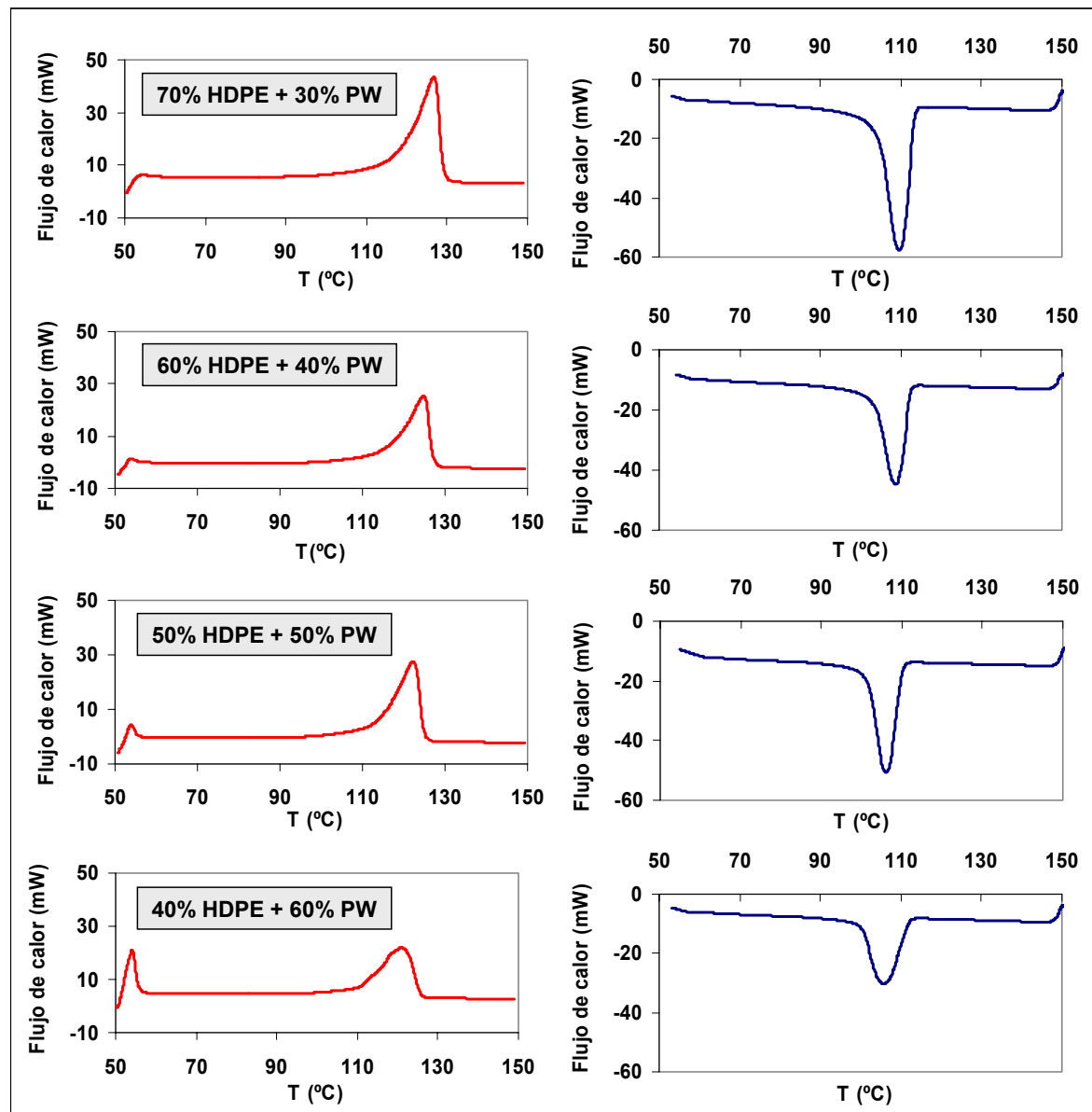


Figura 5.1.7. Análisis realizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las mezclas HDPE-PW fabricadas; Izquierda: Puntos de fusión, Derecha: Puntos de recristalización.

Como puede apreciarse en las curvas de la izquierda (Figura 5.1.7), existen dos picos que representan las temperaturas de fusión de los dos componentes a partir de los cuales se han fabricado las mezclas poliméricas. El pico que aparece a una menor temperatura corresponde a la parafina ya que éste es el componente de menor punto de fusión. El pico que aparece a mayor temperatura corresponde al polietileno que tiene un punto de fusión más elevado. El pico de la parafina se hace más grande a medida que se

aumenta el contenido de este componente en la mezcla. Este pico no aparece en las curvas de enfriamiento mostradas en la parte derecha de la figura, en las que se muestran las temperaturas de recristalización del material. Este hecho es debido a que la recristalización de la parafina se produce por debajo de los 50°C que es la temperatura límite de medición del equipo utilizado.

Centrándose en las temperaturas a las que aparecen los picos del polietileno tanto en las curvas de fusión como de recristalización, se observa que ambas disminuyen a medida que se aumenta el contenido de parafina en la mezcla. Este efecto se puede apreciar con más detalle en la Figura 5.1.8, en la cual se representa la temperatura a la que se distinguen los picos de fusión y cristalización del polietileno (máximo o mínimo de los picos) en función del contenido de parafina de la mezcla polimérica. Un aumento del contenido de parafina en la mezcla hace que los puntos de fusión y recristalización del polietileno se desplacen hacia temperaturas más bajas.

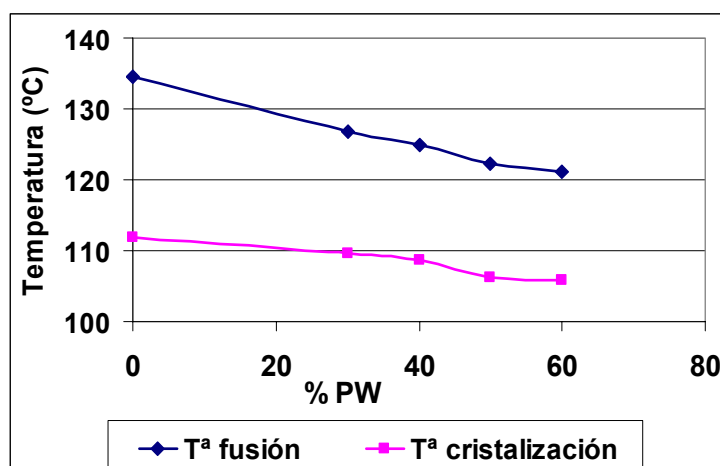


Figura 5.1.8. Temperatura de fusión y de recristalización en función del contenido de parafina en las mezclas del sistema ligante HDPE-PW.

Por un lado, el hecho de que tanto el pico de fusión del polietileno como el de la parafina aparezcan durante el análisis calorimétrico puede conducir a la teoría de que ambos constituyentes no son miscibles el uno en el otro [3]. Sin embargo, la variación de la temperatura a la que aparecen los picos del polietileno según varía la cantidad de parafina indica que ambos componentes interactúan de alguna manera entre sí. Estudios realizados sobre la miscibilidad de la cera parafina en polietileno indican que este componente sólo es miscible en proporciones bajas, siempre por debajo de un 10% en peso [4]. Este hecho, unido a la reducción del potencial químico por efecto de dilución que se produce cuando la fusión y la recristalización del polietileno tiene lugar en un medio formado por parafina fundida, puede explicar la disminución de las temperaturas de fusión y recristalización observadas en este estudio [5].

C) Análisis termogravimétricos (TGA)

En esta Tesis Doctoral, los análisis termogravimétricos se realizan para estudiar el intervalo de temperaturas de degradación del sistema ligante, lo que ayudará a diseñar correctamente el ciclo térmico necesario para llevar a cabo su eliminación una vez que los “feedstocks” hayan sido moldeados. La Figura 5.1.9 presenta los intervalos de degradación obtenidos mediante termogravimetría para el polietileno, la parafina y diferentes mezclas del sistema ligante HDPE-PW con distintos contenidos en parafina desde el 30% al 60% en volumen. En función del contenido de cada constituyente, la forma de la curva de degradación varía de manera notable. De este modo, puede apreciarse en la gráfica que las mezclas HDPE-PW presentan un intervalo de degradación mucho más amplio que el que corresponde a los componentes puros. Este aumento del intervalo de degradación es muy beneficioso durante la etapa de eliminación (“debinding”), debido a que ésta se produce de manera más progresiva y se puede ejercer un mejor control del proceso de degradación del ligante evitando en gran medida la aparición de defectos.

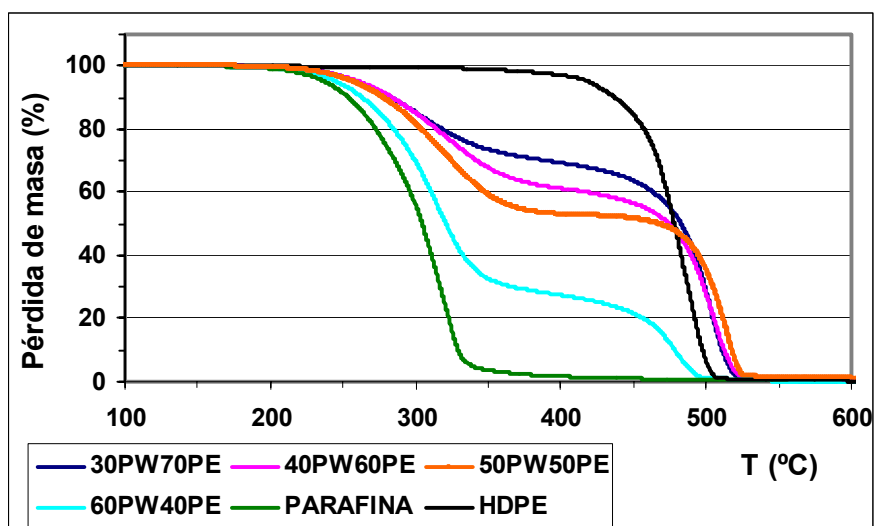


Figura 5.1.9. Intervalos de degradación obtenidos mediante termogravimetría para el HDPE, PW y diferentes mezclas del sistema ligante HDPE-PW con distinto contenido en parafina.

Comparando las curvas obtenidas para las diferentes mezclas HDPE-PW se puede apreciar que en todas existen dos caídas consecutivas que se deben a las degradaciones de la parafina y del polietileno, respectivamente. Según va aumentando el contenido en parafina, la primera rampa de la curva se hace más grande en detrimento de la segunda. Con el objetivo de ejercer un mejor control sobre la etapa de degradación térmica del sistema ligante, es interesante que éste presente un intervalo de temperaturas de degradación lo más amplio y escalonado posible. Desde este punto de vista y como puede observarse en la figura, la mezcla que contiene un 50% de polietileno y un 50% de parafina es la que posee unas mejores características.

5.1.2.2 SISTEMA LIGANTE HDPE-PW-SA

A) Optimización del contenido de ácido esteárico

Para llevar a cabo la fabricación de los “feedstocks” de Inconel 718 se ha utilizado un sistema ligante al que se ha denominado HDPE-PW-SA compuesto por tres componentes, polietileno, parafina y ácido esteárico. El ácido esteárico se utiliza en moldeo por inyección de polvos como agente surfactante [6], ayudando a mejorar la mojabilidad del polvo por el sistema ligante y reduciendo la viscosidad de la mezcla. Este constituyente se emplea en pequeñas proporciones dentro del sistema ligante ya que por encima de un contenido óptimo su efecto reductor de la viscosidad se mantiene constante y su coste es superior al del resto de constituyentes.

La optimización del contenido de ácido esteárico se realizó midiendo la viscosidad de mezclas polvo-ligante con la misma carga de polvo metálico (polvo de superaleación Inco1), el mismo contenido de polietileno y cantidades crecientes de ácido esteárico que reemplazaban de manera paulatina el contenido de cera parafínica. Las mezclas fabricadas se muestran a continuación en la Tabla 5.1.4.

Tabla 5.1.4. Mezclas utilizadas para determinar el contenido óptimo de ácido esteárico.

MEZCLA	INCO1 % vol.	HDPE % vol.	PW % vol.	SA % vol.
SA0	65	40	60	0
SA1	65	40	59	1
SA2	65	40	58	2
SA3	65	40	57	3
SA5	65	40	55	5
SA7	65	40	53	7

La Figura 5.1.10 muestra la viscosidad de las mezclas HDPE-PW-SA en función del contenido de ácido esteárico medida a tres velocidades de cizalla distintas: 500, 1.000 y 5.000 s⁻¹. Como se puede apreciar en todos los casos se produce una disminución de la viscosidad hasta un contenido de aproximadamente el 3% en volumen de ácido esteárico. A partir de este punto, la viscosidad se mantiene más o menos constante hasta un contenido del 7% para el cual la viscosidad parece volver a aumentar de nuevo, sobre todo si se centra la atención en las dos curvas obtenidas para velocidades de cizalla más bajas (500 y 1.000 s⁻¹). Este aumento se debe a que por encima del contenido óptimo de ácido esteárico el exceso de este constituyente no actúa como agente surfactante sino como un elemento más del sistema ligante. Según se añade más cantidad de ácido esteárico se va retirando cera parafínica que tiene una menor viscosidad. Este hecho provoca que la viscosidad de la mezcla comience a aumentar de nuevo. El efecto del ácido esteárico se observa mejor a velocidades de cizalla bajas ya que el carácter

pseudoplástico del material es el aspecto dominante cuando el material se ve sometido a velocidades de cizalla elevadas.

En función de los resultados obtenidos se decidió utilizar el sistema ligante con un contenido del 5% *en volumen* de ácido esteárico. Aunque a partir del 3% en volumen de este constituyente no se obtiene una reducción apreciable de la viscosidad. Esta cantidad nos asegura que aun trabajando con otras mezclas de polvo el sistema ligante tendrá la suficiente cantidad de ácido esteárico para que se consiga un correcto mojado de todo el polvo por parte del sistema ligante fundido y, por tanto, una mezcla polvo-ligante homogénea.

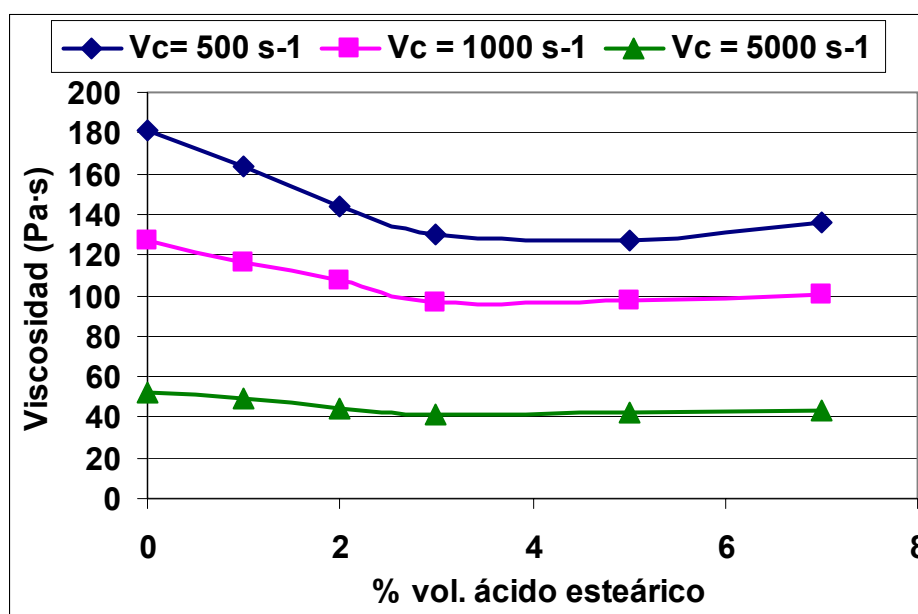


Figura 5.1.10. Viscosidad de las mezclas HDPE-PW-SA en función del contenido de ácido esteárico medidas a tres velocidades de cizalla distintas: 500, 1.000 y 5.000 s^{-1} .

5.1.2.3 ELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTE

La elección de la composición más conveniente que deben presentar los sistemas ligantes que se han utilizado en este trabajo se realizó teniendo en cuenta los resultados del análisis térmico y del estudio reológico llevados a cabo, así como de la estrategia de eliminación que se debía utilizar durante la etapa de “debinding”.

Para fabricar las mezclas de bronce se ha utilizado el sistema ligante HDPE-PW basado en dos componentes, polietileno de alta densidad y cera parafínica. Como se ha podido comprobar cuando se han presentado las curvas del par de torsión durante el proceso de mezcla (Figuras 5.1.5 y 5.1.6), la adicción de cantidades altas de parafina reduce notablemente la viscosidad del sistema ligante. Esto representa una ventaja notable para el proceso PIM. La reducción de la viscosidad queda patente en el estudio reológico realizado en las mezclas HDPE-PW que se mostrará más adelante en el

apartado 5.2.2 (Figura 5.2.2). Los parámetros reológicos calculados (mostrados también en la Tabla 5.2.2) muestran que un aumento del contenido de parafina provoca una reducción del índice de flujo y del esfuerzo umbral y un aumento del índice reológico y de la energía de activación. Desde este punto de vista, a pesar de que es preferible un valor bajo de la energía de activación, la composición 40PE-60PW compuesta por un 40% en volumen de polietileno y un 60% de parafina presenta las mejores características.

El segundo factor que es necesario tener en cuenta para elegir el sistema ligante es el método de eliminación que se va a utilizar. Para las mezclas de bronce se han comparado dos procesos de eliminación distintos; 1) eliminación térmica y 2) extracción con disolventes seguida de eliminación térmica. Un proceso de eliminación basado únicamente en la degradación térmica requiere que el sistema ligante utilizado presente un intervalo de degradación lo más amplio y escalonado posible con el objetivo de ejercer un mayor control sobre el proceso [2]. Desde este punto de vista, la mezcla 50PE-50PW compuesta por un 50% en volumen de cada componente presenta las mejores características en comparación con las demás.

Con todo lo expuesto anteriormente, se ha elegido la mezcla compuesta por *50%HDPE–50%PW* para fabricar los “feedstocks” de bronce ya que además de poseer una viscosidad y características reológicas adecuadas presenta un mejor comportamiento durante la degradación térmica permitiendo una eliminación del sistema ligante más escalonada. A causa de ello, ésta es la composición idónea para minimizar la probabilidad de formación de defectos durante las etapas de moldeo por inyección y de eliminación del ligante (“debinding”) en la tecnología PIM.

En cuanto al estudio realizado con los polvos de superaleación, se decidió utilizar un sistema ligante HDPE-PW-SA en el que se añadió ácido esteárico a modo de agente surfactante. Numerosos estudios indican que la adición de esta clase de componentes reduce considerablemente la viscosidad, consiguiéndose una notable mejora de las propiedades reológicas [6,7,8]. Una vez determinado que el contenido óptimo de este componente (SA) se encuentra entre el 3% y 5% en volumen, se establecieron los contenidos del resto de constituyentes. Con base en la experiencia obtenida de la fabricación de piezas de bronce, se decidió que la estrategia más conveniente para llevar a cabo la eliminación consistiría en una etapa de extracción selectiva de la parafina y del ácido esteárico mediante el empleo de disolventes seguido de una etapa de degradación térmica del polietileno. Debido a ello, se aumentó el contenido de cera parafínica (PW) del ligante y se redujo el contenido de polietileno con el objetivo de eliminar una mayor cantidad de ligante durante la etapa de extracción con disolventes facilitando en gran medida la eliminación térmica que debe realizarse a continuación. De este modo, la composición del sistema ligante que se ha utilizado para fabricar los “feedstocks” de Inconel 718 ha sido *40%HDPE–55%PW–5%SA*.

5.1.3 MEZCLA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS “FEEDSTOCKS”

5.1.3.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA

Como se mencionó en la metodología experimental (apartado 4.2.3.1), la evaluación de la carga de polvo crítica y óptima que puede contener un sistema ligante determinado se puede evaluar empleando metodologías distintas. Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral estudiando las mezclas polvo-ligante de bronce e Inconel 718 se exponen al final de este capítulo en el artículo titulado “*Experimental and theoretical methods for the optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics*”, (Anexo I). En esta publicación se presentan diferentes alternativas para la determinación de la carga de polvo crítica y óptima, tanto de tipo teórico (cálculo del volumen máximo ocupado y determinación mediante modelos reológicos) como de tipo experimental (evolución del par de torsión de la mezcla). Los resultados obtenidos sugieren que la determinación experimental de la carga crítica mediante el estudio de la evolución del par de torsión de mezclas polvo-ligante con distintos contenidos de carga sólida ofrece en todos los casos una buena aproximación. Por el contrario, los valores obtenidos calculando el máximo volumen ocupado por el polvo a partir de la determinación de la densidad del polvo vibrado son bastante bajos en comparación con los determinados experimentalmente. Este hecho hace pensar que dicho método no es apropiado para evaluar la carga crítica en las mezclas estudiadas. La determinación de la carga crítica de polvo también se llevó a cabo a partir de modelos reológicos utilizando el modelo de Janardhana debido a que, según la bibliografía [9,10,11], ofrece los mejores resultados para las mezclas polvo-ligante utilizadas en PIM. Dicho modelo se aplicó con éxito a las mezclas de Inconel obteniéndose una gran similitud con los datos experimentales pero en el caso de los “feedstocks” de bronce los valores de carga crítica obtenidos fueron demasiado elevados. El uso, por tanto, de este modelo parece depender de la naturaleza de la mezcla polvo-ligante que se pretende estudiar. Por último, se propone un nuevo método para determinar la carga sólida crítica a través del cálculo de la energía de activación de distintas mezclas polvo-ligante con contenidos variables de polvo.

5.1.3.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD DE LOS “FEEDSTOCKS”

Como se comentó en el apartado 4.2.3.2 del *Proceso Experimental*, es necesario tener la certeza de que los “feedstocks” fabricados son lo suficientemente homogéneos como para llevar a cabo con ellos el proceso PIM. Un alto grado de homogeneidad reduce los posibles problemas de separación de los componentes del “feedstock” durante la inyección y asegura una buena uniformidad del proceso durante las etapas de moldeo, sinterización y un mejor control dimensional [12]. Para el estudio de este parámetro, existen diferentes métodos que proporcionan una idea del grado de homogeneidad que

presentan las mezclas polvo-ligante. En el presente estudio, la homogeneidad de los “feedstocks” ha sido evaluada a través de medidas del par de torsión, medidas de densidad y estudio de la microestructura.

A) Par de torsión

El estudio de la evolución del par de torsión durante el proceso de mezclado se llevó a cabo para determinar el contenido de polvo máximo para que los distintos “feedstocks” presenten una microestructura con una composición uniforme. Como se ha explicado con anterioridad, la curva del par de torsión facilita información valiosa del grado de homogeneidad de las mezclas polvo ligante [13]. La Figura 5.1.11 muestra la evolución del par de torsión durante el proceso de mezclado a una temperatura de 170°C de las mezclas polvo-ligante de bronce e Inconel 718 fabricadas con contenidos variables de los distintos polvos de partida.

Como se puede apreciar en la figura, el aumento del contenido de polvo en una mezcla polvo-ligante provoca un paulatino aumento del valor del par de torsión. Para contenidos de polvo bajos, los valores del par de torsión fluctúan poco y alcanzan un valor constante una vez transcurrido un cierto tiempo. Al aumentar el contenido de polvo, llega un momento en el que se alcanza la carga sólida crítica en volumen (CCVP) que el sistema ligante es capaz de albergar. Este hecho se puede identificar a través de la curva del par de torsión de la mezcla debido al gran aumento de la fluctuación en el valor del “torque” (aumento del ruido). Para este contenido de polvo, la mezcla no consigue alcanzar un valor del par de torsión estacionario a lo largo de todo el tiempo de mezcla. Los “feedstocks” fabricados utilizando una carga de polvo igual a la carga sólida crítica (CCVP) muestran grandes problemas durante su moldeo por inyección debido al notable aumento de viscosidad que se produce. Además, presentan un menor grado de homogeneidad que impide en gran medida llevar a cabo el proceso PIM manteniendo una reproducibilidad alta. En cualquiera de las gráficas que se muestran en la Figura 5.1.11 se puede observar una diferencia notable del espesor (ruido) y del comportamiento durante el proceso de mezcla de las distintas curvas en función de la carga sólida que contiene cada mezcla polvo-ligante.

Las Tablas 5.1.5 y 5.1.6 presentan los valores de la carga de polvo crítica (CCVP) y de la carga de polvo óptima que se han determinado en el apartado 5.1.3.1 para las distintas mezclas polvo-ligante de bronce e Inconel 718 estudiadas. La carga óptima de polvo es, como norma general, entre un 2% y un 5% en volumen menor que la carga crítica [2], aunque estas proporciones pueden cambiar dependiendo de las características de la mezcla polvo-ligante objeto de estudio. En este punto, el estudio visual de las mezclas fabricadas toma una notable importancia debido a que permite identificar cuándo comienza la aparición de partículas de polvo libres, lo que indica que el sistema ligante ya no es capaz de cubrir todo el polvo metálico. La aparición de estas partículas de polvo libres va acompañada de un notable aumento de viscosidad y de un cambio de la

apariencia del material que pierde su aspecto viscoso (de polímero fundido) y adquiere un aspecto sólido con aristas pronunciadas. Estos cambios indican que se ha alcanzado la carga crítica y que, por tanto, comienza a reducirse la homogeneidad de los materiales fabricados.

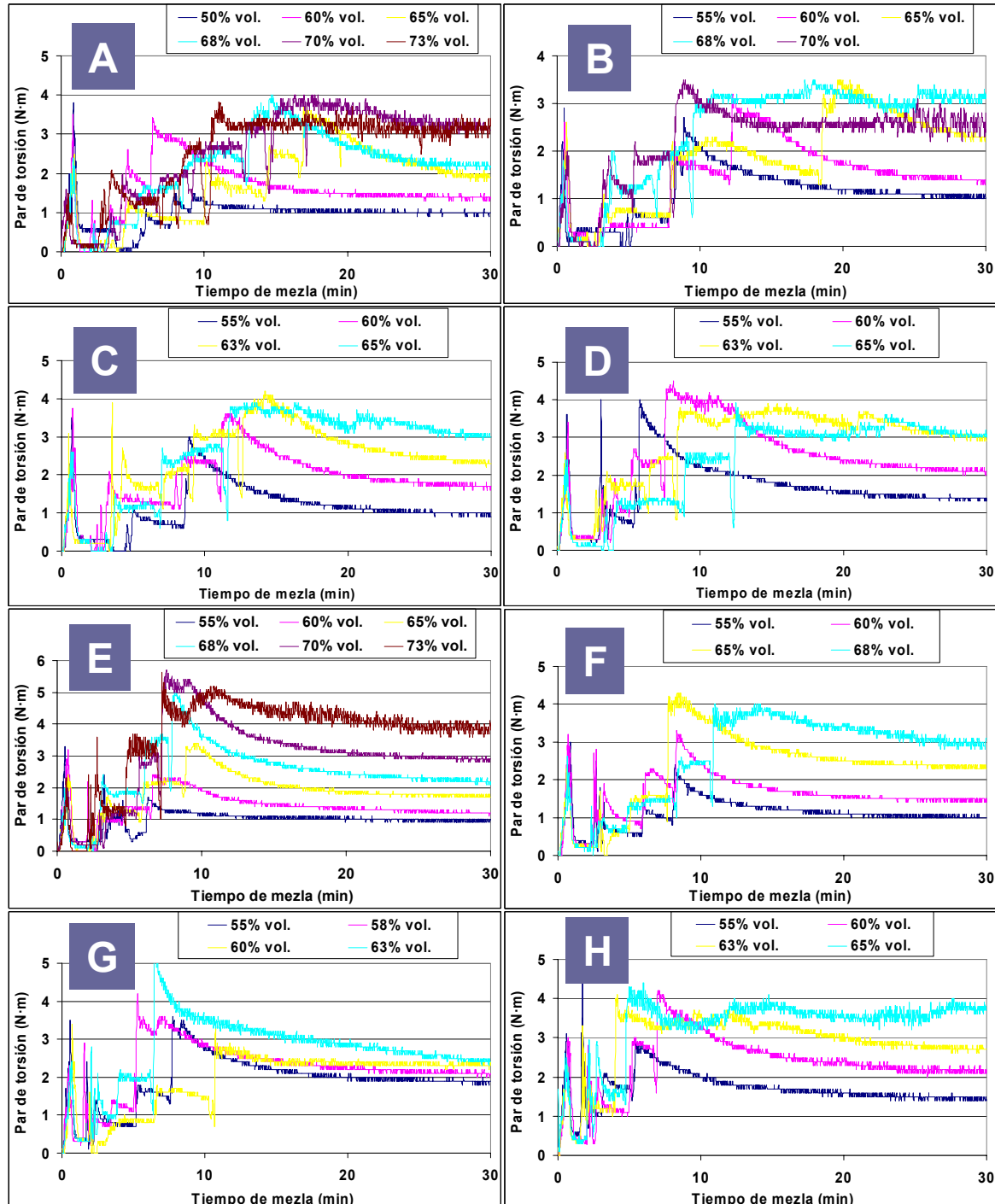


Figura 5.1.11. Evolución del par de torsión de las mezclas polvo-ligante de bronce ("feedstocks" A-H) con distintos contenidos de polvo, obtenidas durante el proceso de mezcla a una temperatura de 170°C.

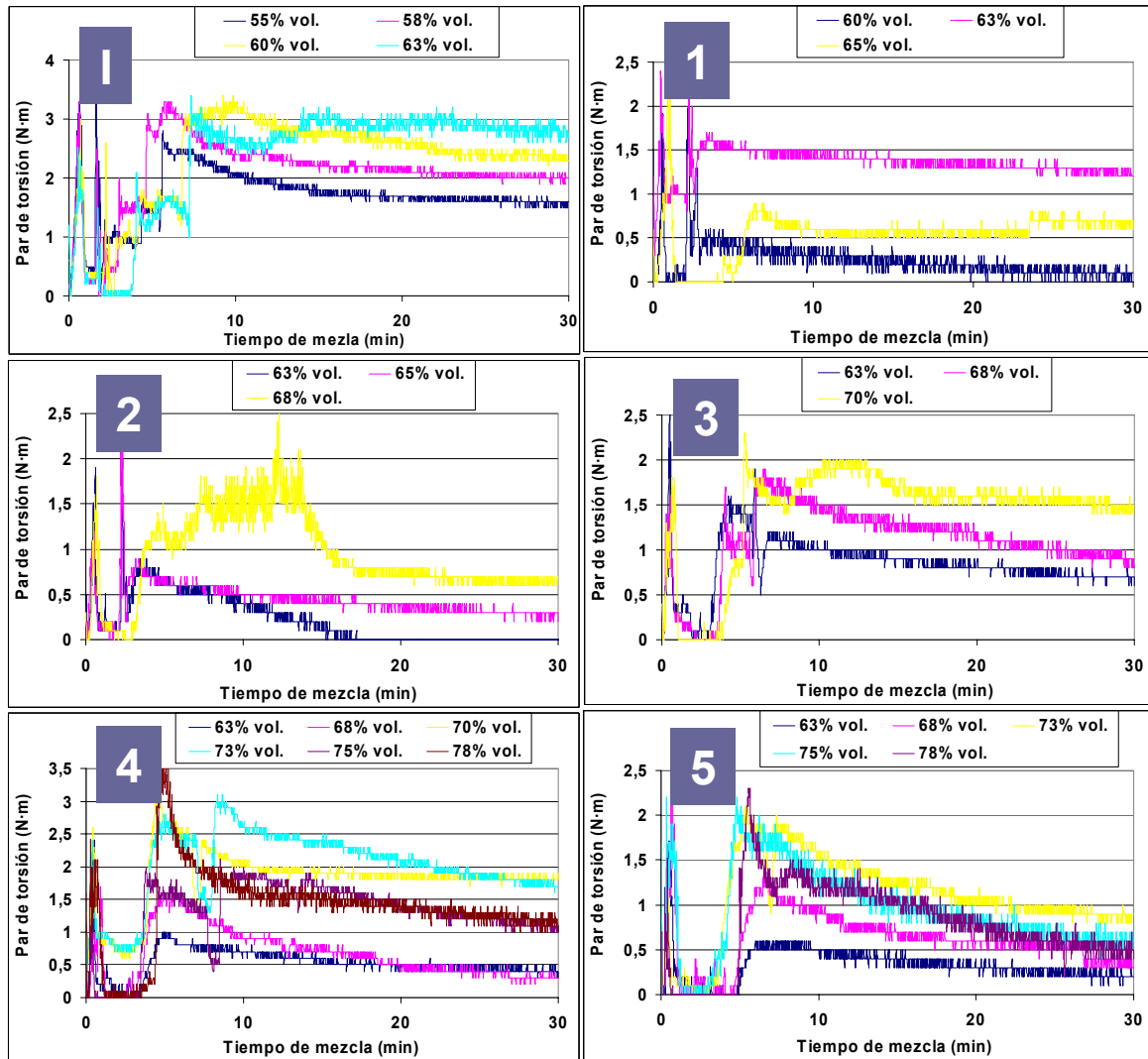


Figura 5.1.11 (Continuación). Evolución de las curvas del par de torsión de las mezclas polvo-ligante de bronce (“feedstock” I) e Inconel 718 (“feedstocks” 1-5) con contenidos de polvo variables, obtenidas durante el proceso de mezcla a una temperatura de 170°C.

Tabla 5.1.5. Valores de la carga de polvo crítica (CCVP) y de la carga de polvo óptima para las distintas mezclas polvo-ligante de bronce estudiadas.

FEEDSTOCK	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Carga de polvo crítica (vol.%)	70-73	68-70	65-68	63-65	73-75	68-70	63-65	63-65	63-65
Carga de polvo óptima (vol.%)	68	65	63	60	68	63	58	60	58

Tabla 5.1.6. Valores de la carga de polvo crítica (CCVP) y de la carga de polvo óptima para las distintas mezclas polvo-ligante de Inconel 718 estudiadas.

FEEDSTOCK	1	2	3	4	5
Carga de polvo crítica (vol.%)	65-68	68-70	70-73	75-78	78-80
Carga de polvo óptima (vol.%)	63	65	68	73	75

Por último, en la Figura 5.1.11, se puede observar que las mezclas polvo-ligante fabricadas con las cargas de polvo óptimas presentadas en las Tablas 5.1.5 y 5.1.6 muestran en todos los casos curvas del par de torsión estables y que se mantienen constantes a partir de un determinado punto del proceso de mezcla. Este hecho permite asegurar que, si el proceso de fabricación del “feedstock” se desarrolla adecuadamente, el material resultante va a presentar una composición homogénea y unas propiedades físicas reproducibles.

B) Medidas de densidad

Una vez que los “feedstocks” son fabricados a mayor escala con la ayuda de la extrusora de doble husillo, es necesario volver a comprobar que el material obtenido es homogéneo para asegurar que las piezas en verde que se fabriquen se van a comportar igual a través de las siguientes etapas del proceso. En todos los casos, después de una pasada a través de la extrusora se pudo comprobar visualmente que el material carecía de la homogeneidad necesaria ya que, existían porciones de material con un alto contenido en polvo y otras en las que el sistema ligante era excesivo. Todos los “feedstocks” que se habían obtenido mediante una etapa de extrusión, se molieron y se utilizaron como materia prima para alimentar de nuevo el equipo mezclador sometiendo a una segunda etapa de extrusión. En este caso, las probetas obtenidas eran totalmente homogéneas a simple vista. Por ello se decidió medir la densidad de cinco porciones de cada material para verificarlo.

Las Tablas 5.1.7 y 5.1.8 muestran los valores de densidad teórica y experimental de los “feedstocks” de bronce e inonel. Dichos “feedstocks” fueron fabricados con la carga de polvo óptima estimada para cada tipo de polvo a una temperatura de 170°C. Los valores de densidad teórica fueron calculados empleando la regla de las mezclas a partir de las densidades reales de las materias primas empleadas en la fabricación de los “feedstocks” [14]. Como puede observarse en las tablas, la desviación estándar en todos los casos es bastante pequeña, no llegando a representar el 1% del valor experimental medido. Esto permite establecer que el material, después de ser sometido a dos etapas de extrusión, adquiere un alto grado de homogeneidad. Así, los “feedstocks” fabricados de este modo presentan unas características que van a permitir que el proceso PIM pueda realizarse de manera reproducible.

Tabla 5.1.7. Valores de la densidad teórica y experimental de los “feedstocks” de bronce fabricados con la carga de polvo óptima estimada para cada tipo de polvo.

"FEEDSTOCK"	A	B	C	D	E	F	G	H	I
D. teórica (g/cm ³)	6,32	6,07	5,91	5,67	6,31	5,91	5,51	5,67	5,51
D. experimental (g/cm ³)	6,38	6,13	5,96	5,55	6,34	5,94	5,57	5,70	5,56
Desviación estándar	0,004	0,008	0,012	0,012	0,006	0,007	0,047	0,023	0,032
Carga de polvo (vol.%)	68	65	63	60	68	63	58	60	58

Tabla 5.1.8. Valores de la densidad teórica y experimental de los “feedstocks” de Inconel 718 fabricados con la carga de polvo óptima estimada para cada tipo de polvo.

"FEEDSTOCK"	1	2	3	4	5
D. teórica (g/cm ³)	5,45	5,59	5,85	6,18	6,32
D. experimental (g/cm ³)	5,49	5,66	5,89	6,23	6,33
Desviación estándar	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02
Carga de polvo (vol.%)	63	65	68	73	75

C) Estudio microestructural

La observación microestructural de los “feedstocks” fabricados utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) puede ser muy útil para determinar si la distribución de tamaños de partícula es homogénea en el seno de la mezcla. La Figura 5.1.12 muestra una micrografía del “feedstock” de bronce “A” (100% polvo OSP).

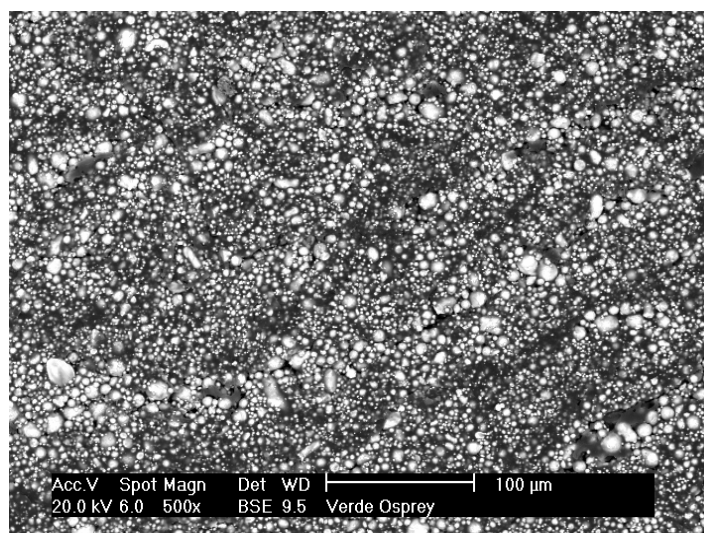


Figura 5.1.12. Micrografía de feedstock de bronce “A” (100% OSP).

En ella se puede apreciar que este “feedstock” presenta una distribución de tamaños de partícula similar al de la micrografía del polvo de bronce “OSP” que se muestra en la Figura 4.1.1 del capítulo IV (Proceso Experimental). Al realizar el mismo estudio con el resto de “feedstocks” fabricados no se observaron variaciones de la distribución del tamaño de partícula que hicieran pensar que los materiales carecían de homogeneidad debido a una segregación de las partículas de diferente tamaño durante el proceso de mezcla del polvo con el ligante polimérico. De este modo, teniendo en cuenta la información obtenida del estudio reológico, se consideró que todos los “feedstocks” fabricados eran aptos para llevar a cabo la fabricación de piezas en verde mediante moldeo por inyección.

5.1.4 CONCLUSIONES PARCIALES ACERCA DEL PROCESO DE MEZCLA

La primera conclusión que se desprende de las medidas de densidad aparente y vibrada realizadas sobre las mezclas de polvo es que la morfología y la distribución de tamaños de partícula del polvo presentan una notable influencia sobre su capacidad de empaquetamiento. Las partículas de polvo con morfología irregular muestran un peor empaquetamiento comparadas con las de morfología esférica. El uso de distribuciones de tamaños de partícula bimodales es ventajoso frente al uso de monomodales. Las mezclas de polvo que muestran una capacidad de empaquetamiento más elevada son las que presentan una distribución de tamaños de partícula muy ancha en comparación con las distribuciones monomodales y bimodales.

Respecto a los sistemas ligantes, se ha podido observar que la adición de ácido esteárico reduce notablemente la viscosidad de las mezclas polvo-ligante. Se han seleccionado dos sistemas ligante distintos para llevar a cabo este trabajo de investigación. El primero presenta una composición del 50%HDPE-50%PW y se ha utilizado en la fabricación de las mezclas polvo-ligante de bronce. El segundo fue fabricado con una composición 40%HDPE-55%PW-5%SA y se ha utilizado para la preparación de las mezclas de Inconel 718.

La determinación de la carga crítica y óptima de polvo con la que fabricar los distintos “feedstocks” se llevó a cabo siguiendo distintos métodos. El cálculo del volumen máximo ocupado por el polvo, obtenido a través de la relación densidad vibrada/densidad real, dio como resultado en la mayoría de los casos valores bastante inferiores a los determinados experimentalmente. Se ha podido comprobar que el proceso de mezcla mejora el empaquetamiento del polvo debido a la acción conjunta del cizallamiento aplicado durante el mezclado y de las fuerzas capilares que ejerce el sistema ligante en estado fundido que actúan ayudando a mejorar la compactación de las partículas de polvo. Debido a estos fenómenos, los valores de la carga crítica calculados con este método son aproximadamente un 10% en volumen de polvo inferiores a los determinados experimentalmente [15].

La determinación experimental de la carga crítica a través del estudio de la evolución del par de torsión durante el proceso de mezcla, unida al examen visual del material producido permite establecer con bastante facilidad la carga sólida óptima que deben contener los “feedstocks”.

A través del modelo reológico de Janardhana se ha podido determinar con bastante exactitud la carga de polvo crítica en los “feedstocks” de Inconel. Sin embargo, los valores obtenidos para las mezclas de bronce no se corresponden con los valores experimentales siendo aproximadamente un 10% en volumen de polvo más elevados.

Además, se ha estudiado la posibilidad de determinar la carga óptima de polvo a partir de los valores de energía de activación obtenidos para mezclas polvo-ligante fabricadas con distintas cargas sólidas. Se ha podido comprobar que las curvas que se obtienen al representar la energía de activación frente al contenido de polvo de dichas mezclas presentan un mínimo que se corresponde con la carga sólida óptima para la fabricación del “feedstock” [16].

El estudio realizado sobre el proceso de mezcla de los distintos materiales ha dejado patente que es posible aumentar la carga sólida óptima en los “feedstocks” actuando sobre el grado de empaquetamiento de las distintas mezclas de polvos a través de la correcta elección de su morfología y de su distribución de tamaños de partícula. Morfologías de partícula irregulares reducen el contenido de polvo que un determinado sistema ligante es capaz de albergar, mientras que el uso de distribuciones de tamaño de partícula bimodales en lugar de monomodales permiten aumentarlo. Por otro lado y debido a su mayor capacidad de empaquetamiento, la utilización de mezclas de polvos con distribuciones de tamaños de partícula muy anchas permite incrementar el contenido de polvo en las mezclas polvo-ligante en comparación con la utilización de distribuciones monomodales y bimodales.

Las medidas del par de torsión, densidad de los “feedstocks” y estudio de la microestructura permitió determinar el grado de homogeneidad de los materiales fabricados que resultó ser elevado en todos los casos. Esto permite validar el proceso de producción del “feedstock” utilizado en este estudio.

5.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

5.2.1 COMPONENTES POLIMÉRICOS

Como se comentó (apartado 4.1) se han utilizado tres componentes distintos para fabricar los sistemas ligantes utilizados en este estudio, polietileno de alta densidad (HDPE), cera parafínica (PW) y ácido esteárico (SA). El estudio reológico del polietileno se realizó a temperaturas comprendidas entre 160°C y 190°C. La Figura 5.2.1 muestra la viscosidad del polietileno para velocidades de cizalla en el intervalo entre 20 y 10.000 s⁻¹. Como puede apreciarse en la figura, todos los valores de viscosidad obtenidos se encuentran por debajo de 1.000 Pa·s. Esto establece una premisa importante para utilizar este material como ligante porque las viscosidades de las mezclas polvo-ligante utilizadas para la inyección no pueden sobrepasar este valor. Aun así, es recomendable que los sistemas ligante utilizados en MIM presenten valores de viscosidad mucho menores (si es posible <10 s⁻¹) ya que la adicción de polvo provoca un gran aumento de la viscosidad [2]. Como se prevé, existe una disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura debida a la mayor movilidad que adquieren las cadenas poliméricas. A velocidades de cizalla muy elevadas (>1.000 Pa·s) los valores de viscosidad son muy parecidos debido a que este material presenta un comportamiento pseudoplástico y la influencia que presenta la temperatura sobre la viscosidad se reduce notablemente.

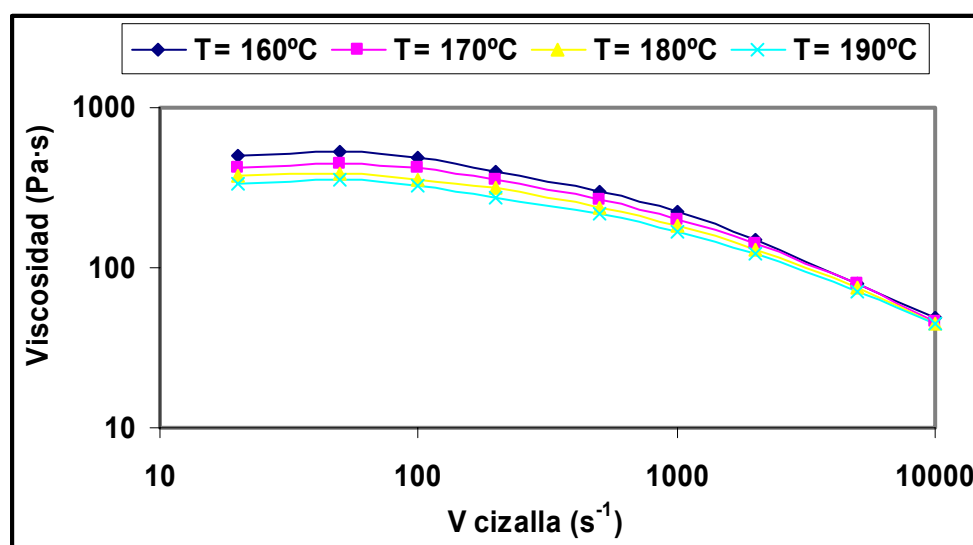


Figura 5.2.1. Viscosidad del polietileno para velocidades de cizalla entre 20 y 10.000 s⁻¹.

La Tabla 5.2.1 muestra los valores de los parámetros reológicos que se han calculado para el polietileno a partir de los datos de viscosidad obtenidos con el reómetro. Como los valores del índice de flujo son menores a la unidad, se confirma el comportamiento pseudoplástico del polietileno. Al aumentar la temperatura, la mayor movilidad que adquieren las cadenas poliméricas permiten una mayor facilidad de reordenamiento y el

valor del índice de flujo aumenta ligeramente. El esfuerzo umbral ha sido calculado empleando el modelo de Casson, obteniéndose valores entre 26.4 y 15.9 kPa. El aumento de la temperatura provoca una disminución de este parámetro debido a la reducción de viscosidad que experimenta el polietileno.

Tabla 5.2.1. Parámetros reológicos calculados para el polietileno; Índice de flujo, esfuerzo umbral, energía de activación e índice reológico.

T ^a	Índice de flujo	Esfuerzo umbral (kPa)	Energía activación (kJ/mol)	
			V cizalla (s ⁻¹)	E _a
160	0,633	26,442	500	18,496
170	0,646	22,417	1000	15,476
180	0,659	18,484	5000	6,638
190	0,667	15,958		

T ^a	Índice reológico (x10 ⁻³) V cizalla (s ⁻¹)		
	500	1000	5000
160	0,548	0,892	5,738
170	0,592	0,942	5,613
180	0,666	1,039	5,895
190	0,692	1,066	5,846

La energía de activación se ha calculado a tres velocidades de cizalla distintas, 500, 1.000 y 5.000 s⁻¹. Los valores obtenidos indican una reducción de este parámetro con el aumento de la velocidad de cizalla. Este comportamiento se debe a que cuando se somete un material pseudoplástico a velocidades altas de cizalla, la viscosidad es menos sensible a los cambios de temperatura ya que se encuentra más influenciada por los cambios que se producen en la velocidad de cizalla.

A partir de los valores obtenidos de viscosidad, índice de flujo y energía de activación se ha calculado el índice reológico a tres velocidades de cizalla distintas, 500, 1.000 y 5.000 s⁻¹. Tanto un aumento de la temperatura como de la velocidad de cizalla provocan un descenso en la viscosidad del polietileno, lo que supone una ventaja para su moldeo.

Los otros dos constituyentes (parafina y ácido esteárico) presentan puntos de fusión mucho más bajos que los del polietileno (apartado 5.2.1). Este factor, unido a su baja viscosidad, hace imposible su estudio reológico mediante la técnica de reometría capilar. Estudios reológicos realizados previamente acerca de la parafina utilizando un reómetro de cilindros concéntricos [10, 11] muestran que la viscosidad de este componente en el intervalo de temperaturas estudiado para el polietileno (160-190°C) presenta valores muy bajos (inferiores a 0,003 Pa·s). Según Rossetti et al. [17] a esta temperatura, el

comportamiento reológico de la parafina es newtoniano, mostrando valores del índice de flujo (n) cercanos a la unidad.

5.2.2 SISTEMAS LIGANTES

Para este estudio se han utilizado dos tipos de sistema ligante distintos. En el caso de las mezclas fabricadas utilizando polvos de bronce, el sistema ligante utilizado fue una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) y cera parafínica (PW). Para las mezclas de polvo de Inconel 718, el ligante elegido estuvo formado por polietileno de alta densidad, parafina y un tercer componente, el ácido esteárico (SA), que actuó como agente surfactante mejorando la interacción entre el polvo metálico y los componentes poliméricos. De este modo, los resultados obtenidos son presentados en dos apartados distintos dependiendo de su composición química.

A) Sistema ligante HDPE-PW

Para establecer cómo influye la proporción de parafina y polietileno en el sistema ligante HDPE-PW, se fabricaron, con la ayuda de un mezclador interno, diferentes mezclas en las que se fue variando el contenido de ambos componentes. La Figura 5.2.2 muestra las curvas de viscosidad obtenidas a una temperatura de 170°C.

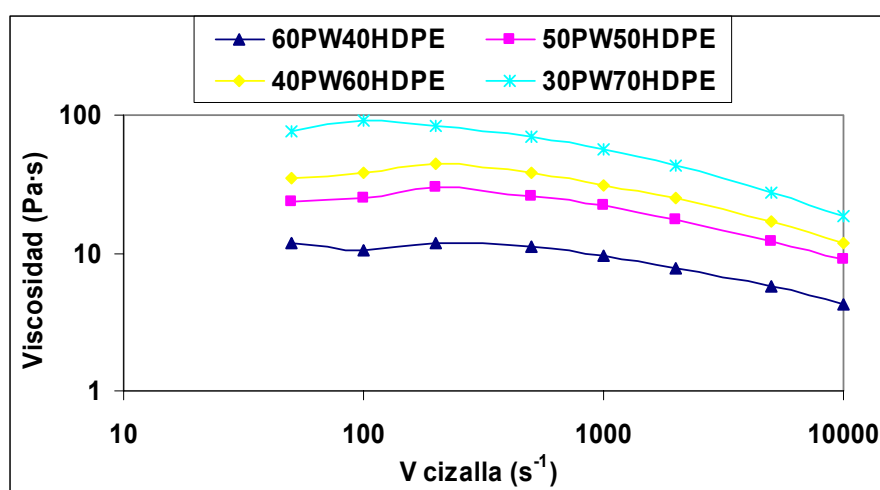


Figura 5.2.2. Viscosidad del sistema ligante HDPE-PW a una temperatura de 170°C para distintos contenidos de polietileno y cera parafínica.

Como puede apreciarse en la figura anterior y comparándola con la Figura 5.2.1, mediante la adición de parafina al polietileno se consigue una reducción considerable de la viscosidad situándose todas las curvas por debajo de 100 Pa·s en el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. A medida que se aumenta el contenido de parafina desde un 30% a un 60% en volumen se consigue un descenso sensible de viscosidad. El contenido de parafina no se ha aumentado por encima del 60% debido a que, si se utiliza una etapa de eliminación del ligante mediante extracción de la cera parafínica con

disolventes, el componente encargado de aportar la resistencia necesaria a las piezas hasta la siguiente etapa de eliminación es únicamente el polietileno. De este modo, contenidos de HDPE demasiado bajos pueden ocasionar problemas durante el procesamiento debido a una insuficiente resistencia mecánica de las piezas.

En la Tabla 5.2.2 se muestran los valores de los parámetros reológicos calculados para las distintas mezclas HDPE-PW. Como en el caso explicado anteriormente para el polietileno, el índice de flujo es menor que la unidad en todos los casos y su valor aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Todos los valores obtenidos son parecidos y no se observa una tendencia clara que permita establecer cómo varía este parámetro con el contenido de parafina que contiene la mezcla.

Tabla 5.2.2. Parámetros reológicos calculados para las mezclas HDPE-PW; Índice de flujo, esfuerzo umbral, energía de activación e índice reológico.

MATERIAL	T ^a (°C)	Índice de flujo n	Esfuerzo umbral (KPa)	Índice reológico (x10 ⁻³)			Energía activación (Kj/mol)	
				Vc=500 s ⁻¹	Vc=1000 s ⁻¹	Vc=5000 s ⁻¹	V cizalla (s ⁻¹)	E _a
30PW70HDPE	160	0,686	5,907	1,208	1,710	5,649	500	23,03
	170	0,745	4,067	1,150	1,593	5,015	1000	20,87
	180	0,719	3,730	1,448	1,986	6,012	5000	14,10
	190	0,739	2,853	1,521	2,070	6,050		
40PW60HDPE	160	0,658	2,941	1,948	2,611	7,510	500	26,13
	170	0,682	2,618	2,140	2,787	7,684	1000	24,27
	180	0,732	1,617	2,208	2,934	7,482	5000	17,52
	190	0,747	1,515	2,265	2,906	7,501		
50PW50HDPE	160	0,706	1,779	2,149	3,434	8,433	500	33,29
	170	0,668	1,649	2,800	4,204	10,462	1000	26,83
	180	0,722	1,055	2,691	3,929	9,046	5000	20,94
	190	0,727	0,758	3,716	5,267	11,793		
60PW40HDPE	160	0,589	1,293	5,236	7,621	18,989	500	37,88
	170	0,654	0,266	5,670	7,806	18,750	1000	31,89
	180	0,697	0,439	6,050	8,309	18,694	5000	23,54
	190	0,749	0,163	6,385	8,248	17,772		

Los valores de esfuerzo umbral obtenidos son mucho más bajos comparados con los obtenidos para el polietileno. Este hecho es debido, probablemente a la notable reducción en la viscosidad que se obtiene con la introducción de la parafina en el sistema. Al aumentar el contenido en parafina se reduce el valor del esfuerzo umbral por lo que, contenidos altos de este constituyente mejoran el proceso PIM. De la misma manera, estos valores disminuyen al incrementarse la temperatura.

Sin embargo, la energía de activación aumenta cuando se adiciona parafina, siendo mayor según se va incrementando el contenido de este constituyente. Este hecho indica que la viscosidad del sistema HDPE-PW es más sensible a los cambios de temperatura que la viscosidad del polietileno. La mezcla compuesta por 40%HDPE y 60%PW muestra un valor de energía de activación que se acerca mucho al valor máximo de 40 kJ/mol que recomiendan algunos autores para evitar problemas durante la inyección [18].

Por último, el valor del índice reológico aumenta con la adición de parafina. Esto se debe a la gran reducción de viscosidad que además es predominante sobre el aumento de la energía de activación. Incrementos de la temperatura y de la velocidad de cizalla provocan mejoras considerables de este parámetro reológico.

B) Sistema ligante HDPE-PW-SA

En la Figura 5.2.3 se muestra la viscosidad del sistema ligante HDPE-PW-SA para la composición utilizada como sistema ligante para las mezclas de Inconel 718 (55% parafina, 40% polietileno y 5% ácido esteárico). Las medidas de viscosidad se realizaron a tres temperaturas distintas de 160°C, 170°C y 180°C. En los tres casos la viscosidad que presenta el sistema ligante es muy baja (inferior a 10 Pa·s) siendo esta circunstancia una ventaja para el proceso. Si se compara la viscosidad de este ligante con la composición 60%PW-40%PE del sistema ligante HDPE-PW (Figura 5.2.2) se puede observar que la adición del ácido esteárico en esta proporción provoca una reducción de la viscosidad del sistema ligante.

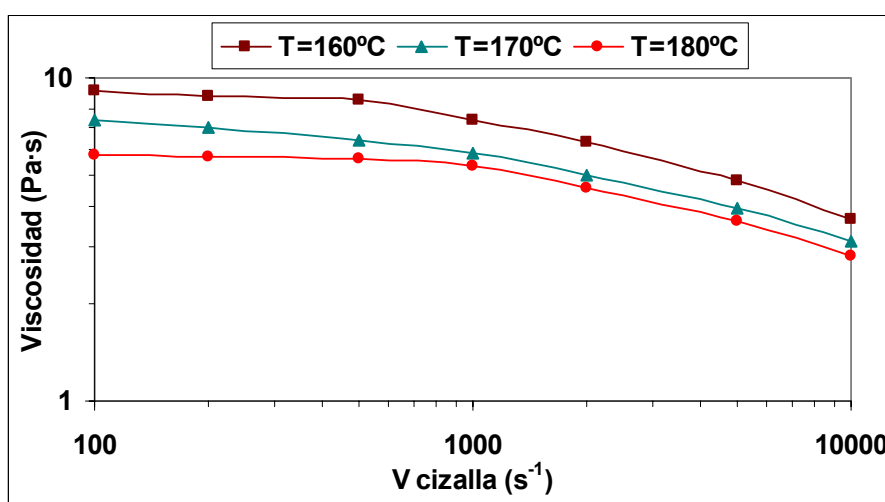


Figura 5.2.3. Viscosidad del sistema ligante 40%HDPE-55%PW-5%SA a tres temperaturas distintas: 160°C, 170°C y 180°C.

La Tabla 5.2.3 presenta los diferentes parámetros reológicos calculados para el ligante 40%HDPE-55%PW-5%SA. Al igual que cuando se estudió el sistema ligante HDPE-PW, tanto el valor del índice de flujo como del índice reológico aumentan con la temperatura a la vez que se reducen los valores del esfuerzo umbral y de la energía de activación. Comparativamente, el sistema HDPE-PW-SA analizado presenta una menor dependencia de la viscosidad con el esfuerzo de cizalla presentando unos valores del índice de flujo más elevados. Debido a la baja viscosidad que presenta, los valores de esfuerzo umbral son muy bajos, lo que es beneficioso para el proceso. Tanto las energías

de activación como los índices reológicos obtenidos se asemejan mucho a los calculados para la mezcla 40%HDPE-60%PW del sistema ligante HDPE-PW.

Tabla 5.2.3. Parámetros reológicos calculados para el ligante 40%HDPE-55%PW-5%SA; Índice de flujo, esfuerzo umbral, energía de activación e índice reológico.

MATERIAL	T ^a (°C)	Índice de flujo n	Esfuerzo umbral (KPa)	Índice reológico (x10 ⁻³)			Energía activación (Kj/mol)	
				Vc=500 s ⁻¹	Vc=1000 s ⁻¹	Vc=5000 s ⁻¹	V cizalla (s ⁻¹)	E _a
55PW-40HDPE-5SA	160	0,803	0,517	5,558	8,114	14,579	500	34,46
	170	0,816	0,336	6,912	9,602	16,429	1000	27,16
	180	0,848	0,256	6,534	8,723	14,985	5000	23,47

5.2.3 MEZCLAS POLVO-LIGANTE (“FEEDSTOCKS”)

La primera tarea a realizar fue determinar la diferencia existente entre los valores de viscosidad real y aparente. El estudio se llevó a cabo utilizando el polvo de bronce OSP y el ligante compuesto por 50% HDPE y 50% PW a partir de los cuales se fabricaron mezclas polvo-ligante con una carga sólida del 55%, 60%, 65% y 70%. Para determinar la viscosidad real de las muestras fue necesario aplicar las correcciones de Bagley y Rabinowitsch a los valores del esfuerzo y la velocidad de cizalla que proporciona el reómetro capilar.

La Figura 5.2.4 muestra las viscosidades real y aparente de las cuatro mezclas obtenidas a una temperatura de 160°C. Como se aprecia en la figura, ambos valores de viscosidad se asemejan mucho para todas las mezclas estudiadas. Se puede observar que en todos los casos, la curva de viscosidad aparente está desplazada hacia arriba y a la izquierda respecto de la curva de viscosidad real. De este modo es posible establecer que la viscosidad real de las mezclas es ligeramente inferior al valor de viscosidad aparente que nos proporciona el equipo de medida. Por lo tanto, bajo condiciones de ensayo en las que se utilice un capilar con una relación longitud-diámetro igual o superior a L/D=30, es posible trabajar con los valores de viscosidad aparente sin cometer un error que modifique el comportamiento viscoso del material.

El estudio reológico realizado de los “feedstocks” de bronce e Inconel se presenta al final del capítulo en la publicación que lleva por nombre “*Rheological behaviour of MIM feedstocks fabricated from powders with different morphologies and particle size distributions*”, (Anexo II). En este artículo se muestran los resultados de viscosidad obtenidos para las diferentes mezclas polvo-ligante fabricadas, lo que permite establecer cómo varía este parámetro en función de características del polvo tales como su morfología o su distribución de tamaños de partícula. A partir de los resultados de viscosidad obtenidos, se calculan otros parámetros reológicos como son el índice de flujo, el esfuerzo umbral, la energía de activación y el índice reológico que presentan utilidad en el proceso PIM ya que ayudan a predecir el comportamiento de los “feedstocks” durante el proceso de inyección.

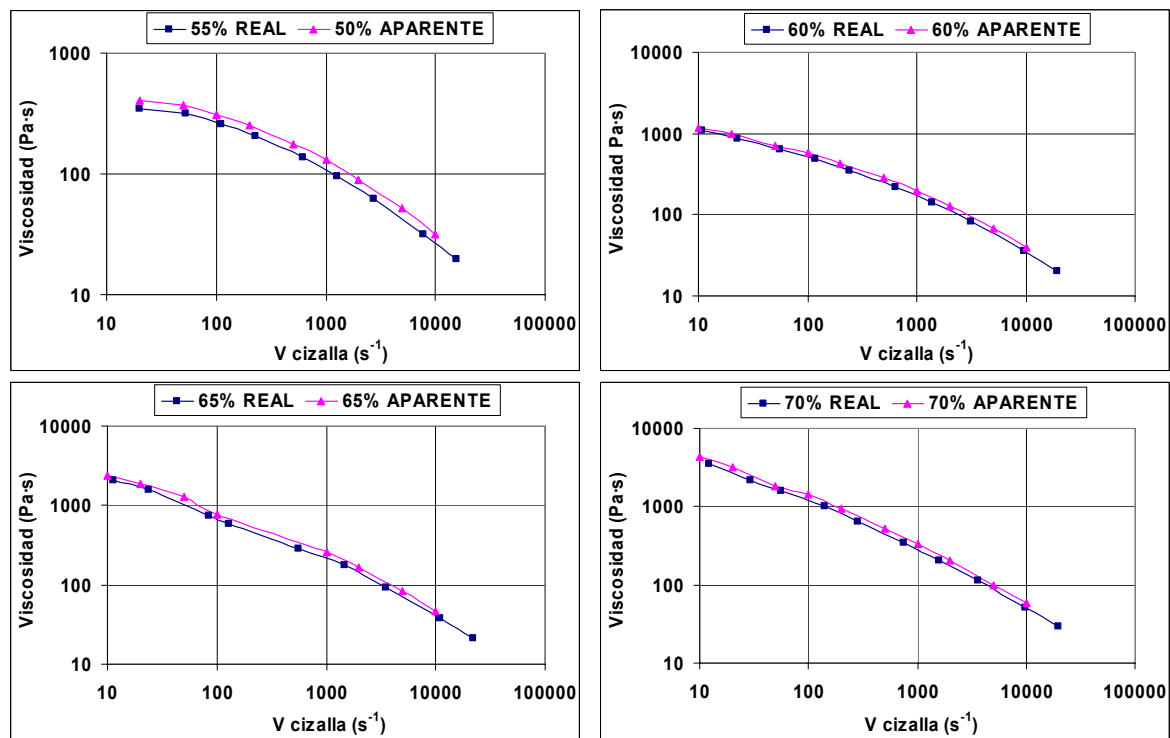


Figura 5.2.4. Valores de viscosidad real y aparente de las cuatro mezclas polvo-ligante medidos a una temperatura de 160°C.

5.2.4 CONCLUSIONES PARCIALES DEL ESTUDIO REOLÓGICO

En primer lugar, el estudio reológico de los sistemas ligante que se han utilizado en la fabricación de los “feedstocks” de bronce e Inconel reveló que ambos presentan una viscosidad y parámetros reológicos apropiados para ser utilizados en el moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM).

El cálculo de las viscosidades reales aplicando las correcciones de Bagley y Rabinowitsch no es necesaria cuando se trabaja con un capilar que presente una relación longitud-diámetro $L/D=30$ o superior. La curva de la viscosidad aparente se encuentra ligeramente desplazada hacia arriba y a la izquierda con respecto de la curva que corresponde a la viscosidad real del material.

Se ha podido comprobar que la morfología y la distribución de tamaños de partícula del polvo presentan una gran influencia sobre las propiedades reológicas de las mezclas polvo-ligante. El uso de polvos con morfología irregular produce un incremento de la viscosidad y del esfuerzo umbral y una disminución del índice de flujo y de la energía de activación en comparación con la utilización de partículas de morfología esférica. A su vez, las mezclas de polvos gruesos y finos conducen a un aumento del empaquetamiento y, por lo tanto, provocan una mejora notable de las características reológicas de las mezclas polvo-ligante. Respecto a la influencia que presenta la distribución de tamaños de partícula de las mezclas de polvo, se ha podido comprobar que las distribuciones

bimodales, en comparación con las monomodales, permiten reducir la viscosidad y mejorar el comportamiento reológico. A su vez, el uso de distribuciones de tamaño de partícula muy anchas presenta mejoras en el comportamiento reológico de las mezclas en comparación con las distribuciones bimodales obteniéndose una reducción de la viscosidad.

Todos los materiales estudiados exhibieron un comportamiento pseudoplástico presentando valores del índice de flujo inferiores a la unidad, lo que es beneficioso para el proceso de inyección. Este parámetro disminuye a medida que se reduce la temperatura y se aumenta la carga sólida y el contenido de polvo irregular en la mezcla.

Los valores del esfuerzo umbral de las mezclas polvo-ligante mostraron estar muy influenciados por el grado de viscosidad de los materiales. Se ha observado que dichos valores aumentan notablemente a medida que se incrementa el contenido de polvo y éste se acerca a la carga sólida crítica debido a la mayor interacción existente entre las partículas de polvo. Todas las mezclas polvo-ligante elegidas para fabricar los “feedstocks” no presentan valores de esfuerzo umbral elevados por lo que, desde este punto de vista, es factible su moldeo por inyección.

En cuanto a la energía de activación, la totalidad de los “feedstocks” fabricados presentan valores inferiores a 40 kJ/mol por lo que no deben mostrar problemas durante la inyección debidos a cambios bruscos de viscosidad durante el llenado del molde. Además, se ha observado que la energía de activación sigue una tendencia parabólica cuando se representa frente a la carga sólida que contienen las mezclas polvo-ligante. Todas las curvas presentan un mínimo para un contenido de polvo que se corresponde con la carga sólida óptima. En la bibliografía se ha estudiado la posibilidad de utilizar este parámetro reológico para evaluar la carga óptima de polvo que debe contener un “feedstock” para su procesamiento vía MIM [16, *Anexo II*].

Finalmente, los resultados obtenidos al calcular el índice reológico de las distintas mezclas polvo-ligante muestran que éste parámetro sólo puede ser utilizado para comparar la capacidad de moldeo de mezclas fabricadas con el mismo sistema ligante y con el mismo tipo de polvo (o en su caso con la misma mezcla de polvos). De este modo, la comparación de la capacidad de moldeo de los distintos “feedstocks” de bronce e Inconel a través de sus índices reológicos no debe llevarse a cabo ya que puede conducir a conclusiones que no tienen nada que ver con el comportamiento real de los materiales durante el proceso de inyección.

5.3 MOLDEO POR INYECCIÓN

5.3.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN

Una vez que se ha determinado la cantidad óptima de polvo de los distintos “feedstocks” y que se ha verificado que son reológicamente aptos para ser moldeados, llega el momento de inyectarlos para darles la forma deseada. En el caso de las mezclas de bronce se fabricaron piezas con las tres morfologías contenidas en el molde, es decir, toroides, componentes de tracción y de flexión inyectándolas de manera simultánea. En el caso de las mezclas de Inconel se fabricaron únicamente las probetas de flexión utilizando el selector acoplado a la entrada del molde que permite la fabricación de las tres geometrías de manera independiente. Los parámetros de moldeo se eligen en función de las características de las partículas del polvo, la formulación del sistema ligante, viscosidad del “feedstock”, diseño del molde y condiciones de operación de la máquina de inyección [19]. La utilización de diferentes “feedstocks” y geometrías de molde en el presente estudio, hace necesario optimizar los parámetros de inyección de manera independiente para cada material ya que las propiedades de los componentes moldeados dependen en gran medida de las condiciones de procesado utilizadas durante la inyección [20].

A continuación se describen los valores seleccionados para los distintos parámetros de inyección que se han utilizado para cada tipo de mezcla.

A) *Temperatura de inyección*

El primer parámetro que se debe fijar durante el proceso de inyección es la temperatura de las distintas zonas del cilindro y de la boquilla de la unidad de inyección. Como se ha comentado anteriormente en el apartado 4.4.1 del capítulo *Proceso Experimental*, éstas se escogen en función de las temperaturas de fusión y degradación de los componentes del sistema ligante teniendo en cuenta que la viscosidad del material a dicha temperatura debe ser adecuada para que el proceso de inyección se desarrolle sin problemas. Para favorecer el desplazamiento del material desde la zona de alimentación hacia la boquilla, se aumenta la temperatura de las diferentes zonas del cilindro de manera paulatina. La Tabla 5.3.1 muestra las temperaturas fijadas para la inyección de los “feedstocks” de bronce y de Inconel. La utilización de temperaturas más elevadas a partir de 180°C provoca la aparición de líneas de flujo más intensas sobre la superficie de las piezas. A temperaturas de hasta 170°C desaparecen prácticamente las líneas de flujo y la viscosidad de todos los “feedstocks” está dentro de los valores recomendados para llevar a cabo el proceso de inyección.

Tabla 5.3.1. Temperaturas utilizadas para la inyección de todos los “feedstocks”.

Cilindro	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Boquilla
Temperatura (°C)	155	160	165	170

B) Temperatura del molde

La temperatura del molde se elige en función del componente del sistema ligante con un menor punto de fusión ya que la mezcla polvo-ligante debe solidificar completamente en el molde y adquirir una resistencia suficiente para mantener la forma adquirida en el interior del mismo. Para los dos sistemas ligantes utilizados, la parafina es el componente con temperatura de fusión y solidificación más bajas (de unos 55°C y 50°C, respectivamente). Debido a ello se fijó la temperatura del molde para la fabricación de piezas de bronce en 45°C y para la obtención de componentes de Inconel en 40°C, lo que permitió solidificar de una manera adecuada las piezas de ambos materiales sin que apareciesen defectos superficiales.

C) Volumen de inyección

Los valores óptimos del volumen de inyección y de conmutación necesarios para fabricar las piezas de bronce y superaleación se muestran en la Tabla 5.3.2. Como puede apreciarse, el volumen de inyección utilizado para moldear los “feedstocks” de bronce es más elevado que para los de Inconel, ya que para el bronce se fabricaron los tres componentes (toroide, flexión y tracción) de manera simultánea mientras que en el caso de la superaleación solo se fabricó la probeta de flexión. Los valores optimizados del volumen de conmutación indican que el colchón de material necesario en todos los casos oscila entre 6,1 y 6,7 cm³, siendo el volumen inyectado en el molde la diferencia entre el volumen de inyección y el de conmutación.

Tabla 5.3.2. Volúmenes de inyección y de conmutación utilizados para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel.

Feedstock	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
Volumen de inyección (cm ³)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Volumen de conmutación (cm ³)	6,5	6,3	6,5	6,7	6,1	6,3	6,3	6,5	6,5	6,3	6,5	6,3	6,5	6,5

D) Flujo de inyección

Los valores del flujo de inyección utilizados para la fabricación de las piezas de bronce e Inconel se presentan en la Tabla 5.3.3. El valor óptimo de este parámetro depende de las propiedades reológicas y más concretamente de la viscosidad del material que se desea inyectar. Como puede apreciarse en la tabla, las mezclas de bronce, con una viscosidad más elevada que las de superaleación, necesitan ser inyectadas utilizando una velocidad de flujo más elevada. En el caso de los “feedstock” de Inconel se utilizaron dos velocidades de flujo diferentes. Los dos materiales con una carga de polvo más baja (“feedstocks” 1 y 2) pudieron moldearse sin problemas utilizando una velocidad de flujo de tan solo 3 cm³/s. Para el moldeo de las mezclas de Inconel restantes (3, 4 y 5) fue necesario incrementar la velocidad de flujo hasta 10 cm³/s.

Tabla 5.3.3. Valores del flujo de inyección utilizados para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel.

Feedstock	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
Flujo de inyección (Q) (cm ³ /s)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	3	3	10	10	10

E) Presión de inyección

La presión de inyección se establece en función de la viscosidad del material y del volumen de la pieza que se desea inyectar y presenta una gran influencia sobre las propiedades de las piezas en verde [21]. Los valores de la presión de inyección utilizados para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel se recogen en la Tabla 5.3.4. En el caso de los “feedstocks” de bronce, tanto la viscosidad como el volumen necesario para rellenar el molde son más elevados. Esto hace necesario utilizar una mayor presión de inyección que en el caso de las mezclas de Inconel [22]. Las presiones que se reflejan en la tabla permitieron alcanzar sin problemas los valores de flujo de inyección determinados anteriormente para la fabricación de las piezas en verde de ambos materiales. Estos componentes no presentaron defectos de forma por lo que los parámetros de volumen, flujo y presión de inyección presentados en las Tablas 5.3.2, 5.3.3 y 5.3.4 se utilizaron para fabricar un mayor número de piezas destinadas al estudio de las siguientes etapas del procesado MIM.

Tabla 5.3.4. Valores de la presión de inyección utilizados para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel.

Feedstock	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
Presión de inyección (bar)	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1100	1100	1100	1100	1100

F) Post-presión

El inicio de la post-presión viene definido por el volumen de conmutación. Este parámetro se optimiza para maximizar la densidad de los componentes en verde aplicando una presión descendente sobre el colchón de material [2]. La Tabla 5.3.5 muestra los perfiles de post-presión (cuatro etapas) utilizados para la fabricación de las piezas en verde de bronce e Inconel.

Tabla 5.3.5. Perfiles de post-presión utilizados para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel.

Etapas	Feedstocks de bronce				Feedstocks de Inconel 718			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Q (cm ³ /s)	25	25	25	25	25	25	25	25
t (s)	0,6	2,0	1,6	0,4	0,6	1,2	0,8	0,4
P (bar)	1100	800	600	25	900	600	400	25

Los perfiles de post-presión se eligen en función de la presión de inyección y permite reducir la presión ejercida sobre el colchón de material de manera progresiva hasta alcanzar la presión ambiental. Debido a ello, los valores de post-presión utilizados para la fabricación de piezas de bronce son más elevados que en el caso de las piezas de Inconel.

G) *Tiempo de enfriamiento*

La Tabla 5.3.6 muestra cómo se ha llevado a cabo la descompresión y los tiempos de enfriamiento utilizados para la fabricación de cada material. Los tiempos de enfriamiento deben ser lo más bajos posibles para reducir la duración de cada ciclo de inyección pero deben permitir que las piezas solidifiquen y adquieran la resistencia adecuada para no romperse durante la apertura del molde. A cargas de polvo más elevadas el tiempo necesario para que solidifiquen las piezas dentro del molde disminuye ya que la mayor carga metálica confiere al material una conductividad térmica más alta.

Tabla 5.3.6. Descompresión y tiempos de enfriamiento utilizados para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel.

Feedstock	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
tiempo de enfriamiento (s)	8	9	12	15	9	13	15	13	15	11	10	8	8	8

Tabla 5.3.7. Parámetros de inyección comunes para la fabricación de componentes en verde de bronce e Inconel.

Molde	Abrir			Cerrar	
	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 1	Etapas 2
Velocidad (mm/s)	8	180	45	180	60
Fuerza (kN)	35	15	35	15	1,5
Distancias (mm)	5	145	180	60	1

Expulsor	Avanzar		Retroceder
	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 1
Velocidad (mm/s)	250	75	500
Fuerza (kN)	9	9	10
Distancias (mm)	10	13	0

Boquilla	Avanzar		Retroceder
	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 1
Velocidad (mm/s)	45	12	35
Fuerza (kN)	35	8	25
Distancias (mm)	45	1	130

Dosificación	Etapas 1	Etapas 2
Velocidad (m/min)	12	6
Presión (bar)	15	15
Volumen (cm3)	11,5	13,5

A parte de todos los parámetros que es necesario optimizar para la correcta inyección de cada material existen una serie de parámetros comunes que se utilizan por recomendación del fabricante del equipo de inyección. Estos parámetros se presentan a continuación en la Tabla 5.3.7.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE

A) Inspección visual

Una vez que se ha llevado a cabo la inyección, es necesario inspeccionar visualmente las piezas obtenidas para verificar que los parámetros utilizados durante el moldeo son los idóneos. Como se ha explicado anteriormente, los parámetros de inyección deben ser elegidos y optimizados para la correcta fabricación de los componentes ya que la errónea elección de los mismos puede conducir a la aparición de defectos de forma o gradientes de densidad. En la Figura 5.3.1 se muestran dos componentes (probeta de tracción y toroide) en los que han aparecido rebabas como resultado del uso de una presión de inyección demasiado elevada. Este problema fue solventado reduciendo el valor de la presión de inyección hasta conseguir que las rebabas desaparecieran completamente de las piezas en verde inyectadas.

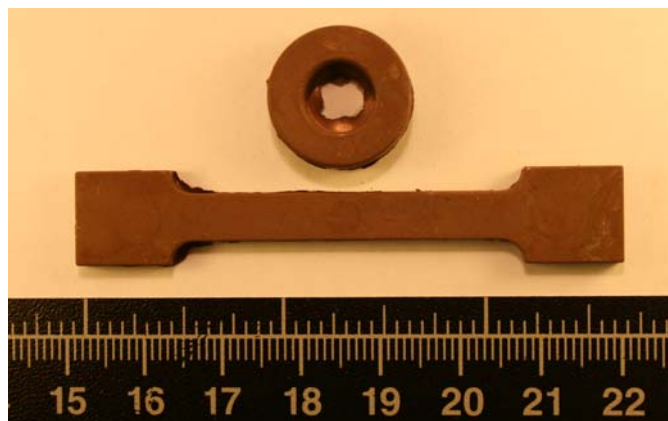


Figura 5.3.1. Fotografía de piezas de bronce en verde que presentan rebabas.

Otro tipo de defecto que suele aparecer sobre los componentes inyectados son las líneas de flujo. En la Figura 5.3.2 se puede observar algunas líneas de flujo sobre las piezas en verde inyectadas. Estos defectos aparecen cerca de los puntos de inyección por los que entra el “feedstock” para rellenar la cavidad de la pieza. Esto se debe a que en estos puntos se produce un aumento del cizallamiento debido al gran estrechamiento a través del cual el material se ve obligado a pasar. Si los esfuerzos que se alcanzan son muy elevados, puede producirse la separación entre el polvo y el ligante como consecuencia del alto grado de cizallamiento. Este fenómeno puede conducir a la aparición de fisuras que pueden permanecer a lo largo del resto del proceso PIM. Un ejemplo de ello, son las grietas que aparecen sobre las piezas de bronce sinterizadas que

se muestran en la Figura 5.3.3 obtenidas a partir de piezas en verde que presentaban líneas de flujo. Como puede apreciarse, es de vital importancia que las condiciones de inyección sean reguladas con precisión ya que los defectos que se forman durante esta etapa son arrastrados durante el resto del proceso. La eliminación de las líneas de flujo se consigue reduciendo el valor del flujo de inyección con el que se moldea el material. Con esto, se consigue reducir en cierta medida los altísimos esfuerzos de cizalla que se producen en los puntos de inyección de las piezas aunque, en la mayoría de los casos, es difícil eliminar por completo este tipo de defectos.

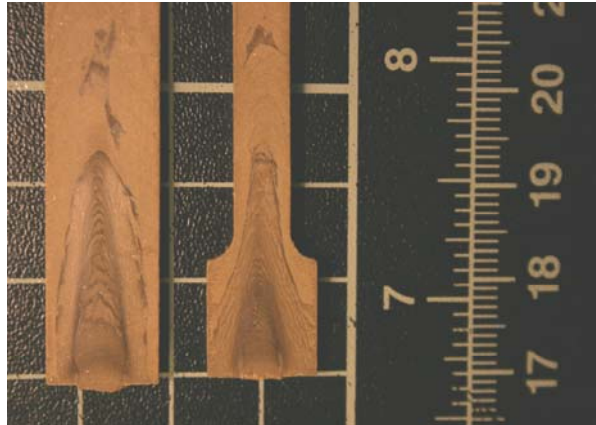


Figura 5.3.2. Fotografía de piezas de bronce en verde que presentan líneas de flujo.

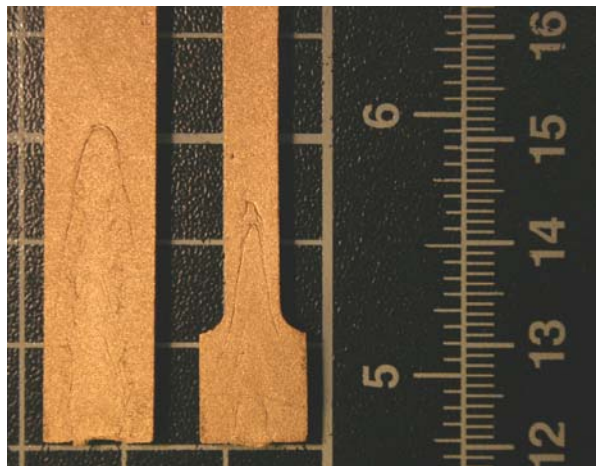


Figura 5.3.3. Fotografía de piezas de bronce sinterizadas obtenidas a partir de piezas en verde que presentaban líneas de flujo.

La Figura 5.3.4 muestra los tres tipos de componentes fabricados a partir de los “feedstocks” de bronce. Como se ha comentado anteriormente, en el caso de los “feedstocks” de Inconel 718 sólo se fabricó la probeta de flexión. En la imagen que presenta la figura se puede apreciar que las piezas inyectadas no muestran defectos superficiales lo que, a falta de las medidas de densidad de los componentes en verde, es indicativo de que el proceso de inyección se ha llevado a cabo de manera satisfactoria.

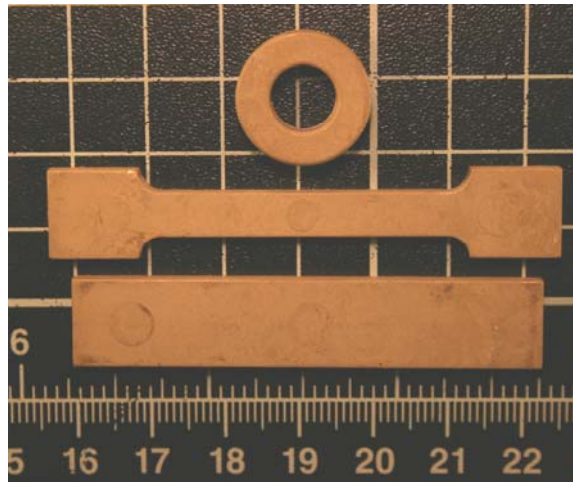


Figura 5.3.4. Piezas de bronce en verde inyectadas correctamente: arriba- toroide, centro- probeta tracción, abajo- probeta flexión.

B) Control dimensional

Las dimensiones de las piezas en verde inyectadas a partir de los nueve “feedstocks” de bronce se muestran en la Figura 5.3.5. Como puede apreciarse, las dimensiones de las piezas fluctúan ligeramente dependiendo del material inyectado. Cabe destacar que los componentes A y G fabricados a partir del polvo esférico (OSP) y del irregular grueso (W100) respectivamente presentan unas dimensiones ligeramente superiores que el resto mostrando una pequeña recuperación elástica. Por el contrario, los componentes fabricados a partir del resto de “feedstocks” contraen un poco durante la solidificación.

La Figura 5.3.6 muestra las dimensiones de los componentes de flexión en verde fabricados a partir de los “feedstocks” de Inconel 718. Si se tiene en cuenta que la cavidad del molde de la probeta de flexión presenta 62.7 mm de longitud, 12 mm de ancho y 3 mm de espesor, se puede observar que las piezas fabricadas a partir de los “feedstocks” 1 y 2 contraen sensiblemente mientras que el resto de materiales (3, 4 y 5) muestran una ligera recuperación elástica. No se ha encontrado una menor variabilidad dimensional al trabajar con polvos que presentaran distribuciones del tamaño de partícula anchas a pesar de que este comportamiento había sido observado por otros autores como, por ejemplo, Zauner et al. [23].

Tanto en el caso de los componentes de bronce como en los de Inconel se observa que la desviación de las dimensiones es muy pequeña no superando en ningún caso las tres centésimas de milímetro ($\pm 0,03$ mm), lo que indica una buena reproducibilidad de forma de las piezas fabricadas. Algunos autores [24] proponen que tanto la variabilidad dimensional como la contracción de los componentes en verde moldeados disminuyen al aumentar la carga de polvo en el “feedstock”. En este trabajo no se ha podido observar ninguna tendencia de este tipo presentando los distintos componentes en verde valores de desviación dimensional parecidos en todos los casos.

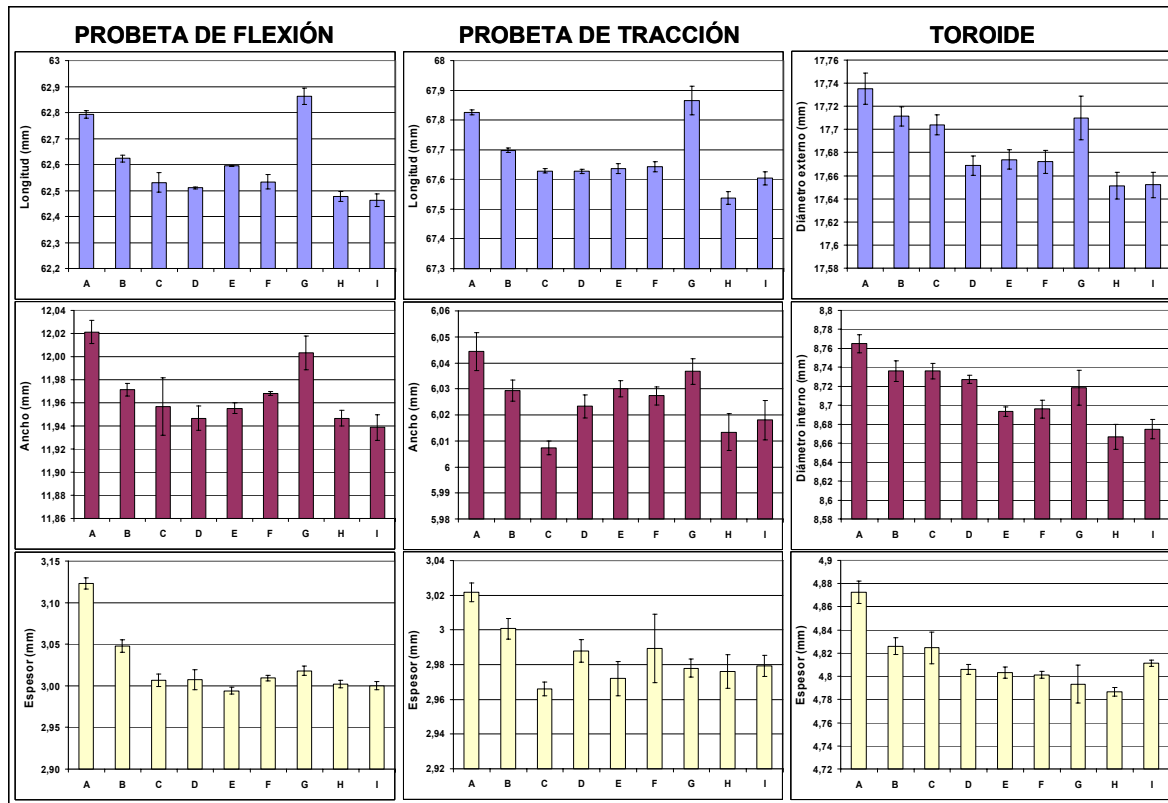


Figura 5.3.5. Dimensiones de los distintos componentes en verde (probeta de flexión, tracción y toroide) fabricados a partir de los “feedstocks” de bronce.

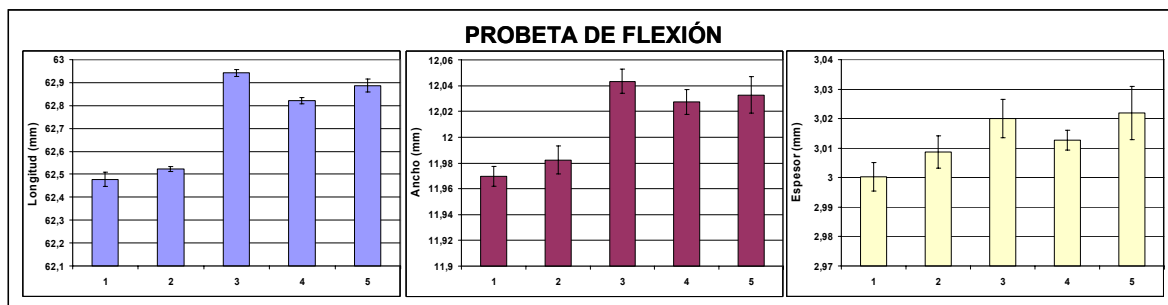


Figura 5.3.6. Dimensiones del componente en verde (probeta de flexión) fabricado a partir de los “feedstocks” de Inconel 718.

C) Control de masa

Para evaluar la reproducibilidad del proceso de inyección se midió la masa de 40 piezas en verde de cada tipo. Los valores obtenidos para los componentes fabricados a partir de los “feedstocks” de bronce se presentan en la Tabla 5.3.8 junto con la desviación estándar calculada de los datos. La pieza de flexión fabricada con el “feedstock” de bronce G (100% W100 -polvo irregular de tamaño grueso-) mostró la desviación más elevada ($\pm 0,07$) que equivale a un 0,5% del peso de la pieza. En general, las piezas fabricadas a partir de todos los materiales presentan desviaciones de masa muy bajas lo

que es indicativo de una alta homogeneidad de los “feedstocks” y un correcto proceso de inyección.

Tabla 5.3.8. Masa de las piezas en verde fabricadas con los “feedstocks” de bronce.

FEEDSTOCK		A	B	C	D	E	F	G	H	I
FLEXIÓN	Masa (g)	14,809	13,725	13,267	12,715	14,234	13,266	12,189	12,726	12,302
	Desviación	0,050	0,018	0,037	0,015	0,014	0,022	0,070	0,025	0,030
TRACCIÓN	Masa (g)	10,677	10,032	9,717	9,322	10,441	9,757	8,920	9,368	9,067
	Desviación	0,035	0,010	0,012	0,009	0,011	0,016	0,051	0,023	0,025
TOROIDE	Masa (g)	5,643	5,295	5,124	4,914	5,499	5,131	4,691	4,925	4,765
	Desviación	0,018	0,006	0,013	0,005	0,010	0,007	0,030	0,008	0,020

La Tabla 5.3.9 muestra la masa de las piezas de flexión en verde fabricadas con los “feedstocks” de Inconel. Al igual que en el caso del bronce, los valores de desviación de masa obtenidos muestran una reproducibilidad alta del proceso de inyección y reflejan una alta homogeneidad de los “feedstocks” fabricados.

Tabla 5.3.9. Masa de las piezas en verde fabricadas con los “feedstocks” de Inconel.

FEEDSTOCK		1	2	3	4	5
FLEXIÓN	Masa (g)	12,186	12,468	13,175	13,973	14,310
	Desviación	0,027	0,053	0,050	0,022	0,030

D) Densidad de las piezas en verde

Del mismo modo que en el caso anterior, se determinó la densidad de las piezas en verde fabricadas de bronce e Inconel. Los valores obtenidos se presentan en las Tablas 5.3.10 y 5.3.11 que se muestran a continuación.

Tabla 5.3.10. Densidad de las piezas en verde fabricadas con los “feedstocks” de bronce.

FEEDSTOCK		A	B	C	D	E	F	G	H	I
DENSIDAD TEÓRICA (g/cm ³)		6,316	6,072	5,908	5,665	6,310	5,908	5,507	5,665	5,507
FLEXIÓN	Densidad (g/cm ³)	6,242	6,037	5,850	5,639	6,274	5,880	5,506	5,638	5,458
	Desviación	0,007	0,013	0,007	0,009	0,004	0,031	0,014	0,021	0,004
	% D. teórica	98,8	99,4	99,0	99,5	99,4	99,5	99,9	99,5	99,1
TRACCIÓN	Densidad (g/cm ³)	6,243	6,027	5,843	5,627	6,265	5,877	5,397	5,645	5,460
	Desviación	0,010	0,008	0,008	0,037	0,008	0,016	0,008	0,008	0,011
	% D. teórica	98,8	99,3	98,9	99,3	99,3	99,5	98,0	99,7	99,1
TOROIDE	Densidad (g/cm ³)	6,178	6,008	5,835	5,642	6,260	5,870	5,424	5,600	5,447
	Desviación	0,024	0,017	0,047	0,072	0,019	0,028	0,033	0,018	0,033
	% D. teórica	98,0	98,9	98,8	99,6	99,2	99,4	98,5	98,8	98,9

Como puede apreciarse, la desviación de la densidad para un mismo tipo de material es muy pequeña, lo que es otra muestra de la alta homogeneidad que presentan los “feedstocks” así como de la buena reproducibilidad del proceso de inyección. Todas las densidades determinadas de manera experimental son ligeramente inferiores al valor teórico de densidad calculado mediante la regla de las mezclas. Esto puede deberse a la

existencia de pequeñas burbujas de aire atrapadas durante el proceso de inyección que no son eliminadas durante la aplicación de la post-presión. A pesar de ello, la densidad de los componentes en verde es, en todos los casos, superior al 98% de su densidad teórica. Debido a esto se puede concluir que la porosidad formada durante la inyección no es relevante.

Tabla 5.3.11. Densidad de las piezas en verde fabricadas con los “feedstocks” de Inconel.

FEEDSTOCK	1	2	3	4	5
DENSIDAD TEÓRICA (g/cm ³)	5,454	5,594	5,847	6,182	6,319
Densidad (g/cm ³)	5,370	5,479	5,750	6,150	6,307
FLEXIÓN Desviación	0,003	0,013	0,031	0,008	0,024
% D. teórica	98,5	97,9	98,4	99,5	99,8

E) Resistencia a la flexión

Para caracterizar la resistencia en verde de los componentes fabricados se realizaron medidas de resistencia a la flexión utilizando una máquina universal de ensayos de flexión en tres puntos. Como se muestra en la Figura 5.3.7, la resistencia en verde de las piezas fabricadas con polvo esférico (OSP) e irregular fino (W50) denominadas A, B, C y D no muestra una tendencia clara, presentando estos materiales unos valores bastante similares.

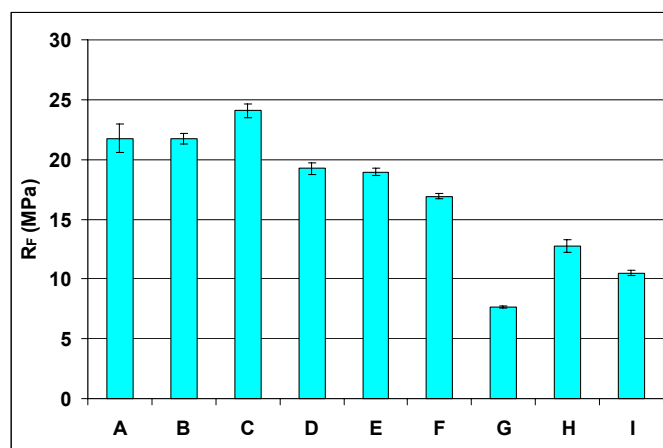


Figura 5.3.7. Resistencia a la flexión (R_F) de las probetas en verde de flexión fabricadas a partir de los “feedstocks” de bronce [MPa].

Por el contrario, la adición de polvo irregular con tamaño de partícula grueso (W100) al polvo fino ya sea esférico o irregular provoca una disminución de la resistencia en verde de las piezas fabricadas. Este hecho se observa claramente comparando los componentes E, F, H e I con los materiales fabricados en su totalidad con los tres polvos de partida (A, D y G). El componente G, fabricado sólo con el polvo de bronce “W100”, es el que presenta una menor resistencia en verde. Esto se debe a que las zonas en contacto entre partículas de polvo actúan como micro-grietas que aumentan de longitud a

medida que el polvo es más grueso. El aumento del tamaño de estas micro-grietas provoca que, para una carga menor, se produzca un desarrollo de las mismas dando como resultado una rotura frágil del material. Este hecho se verifica a partir de los valores de deformación máxima obtenidos durante el ensayo, los cuales fueron inferiores en todos los casos al 3%.

La Figura 5.3.8 presenta los valores de resistencia a la flexión calculados para los componentes de superaleación. Como puede apreciarse, la resistencia de las piezas en verde de Inconel es bastante inferior a la de los componentes en verde de bronce. Esto se debe a la diferente composición del sistema ligante utilizado en la fabricación de ambos “feedstocks”, que en el caso del Inconel ve reducido su contenido en polietileno de alta densidad (HDPE) del 50% al 40% en volumen. Como se ha comentado anteriormente, este constituyente es el encargado de proporcionar la resistencia y la rigidez a las piezas moldeadas por lo que una reducción de su contenido conlleva una importante disminución de las propiedades mecánicas de los componentes.

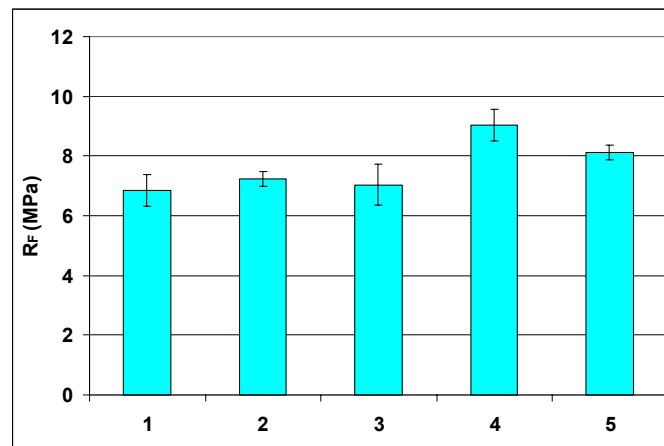


Figura 5.3.8. Resistencia a la flexión (R_f) de las probetas en verde de flexión fabricadas a partir de los “feedstocks” de Inconel 718 [MPa].

Comparando la resistencia en verde de los distintos tipos de piezas de superaleación se puede observar que todos los tipos presentan valores muy parecidos. Los componentes 4 y 5 fabricados con distintos contenidos de polvo Inco3 (que presenta una morfología de partícula más irregular) muestran una resistencia ligeramente más elevada que el resto. Esto puede deberse a la mayor interacción que existe entre las partículas que poseen esta morfología que, en algunos casos, puede conducir a un aumento de la resistencia [25]. En la bibliografía se puede encontrar que, “feedstocks” fabricados usando sistemas ligantes basados en polietileno de alta densidad, parafina y ácido esteárico presentan valores de resistencia en verde entre 8 y 20 MPa [10]. Del mismo modo, “feedstocks” cuyo sistema ligante esta basado en polipropileno, parafina y ácido esteárico muestran valores entre 9 y 16 MPa [11,26]. En base a esto, parece que los

valores de resistencia a la flexión de las piezas en verde de Inconel 718 que se han fabricado se encuentran en el límite inferior de estos intervalos. A pesar de ello, la resistencia de los componentes mostró en todos los casos ser suficiente para permitir su manipulación durante el proceso de producción.

5.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES ACERCA DEL PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN

Para cada uno de los materiales, ha sido posible establecer los parámetros y las condiciones de inyección más adecuadas que permiten la obtención de piezas con un menor número de defectos. Se ha podido comprobar que el valor de flujo y presión de inyección requeridos aumentan con la viscosidad del “feedstock” que se pretende moldear. A su vez, el tiempo de enfriamiento es función de la carga de polvo que contiene la mezcla y, por tanto, de su conductividad térmica aumentando a medida que la carga sólida es menor.

El control dimensional realizado sobre las piezas en verde fabricadas ha mostrado valores de desviación inferiores a las tres centésimas de milímetro ($\pm 0,03$ mm) en todos los casos, lo que indica que existe una reproducibilidad alta de las dimensiones.

El control de masa y de densidad realizado sobre las piezas en verde indica un alto grado de homogeneidad de los “feedstocks” de las dos aleaciones. La variabilidad en la masa es inferior al 0,5%, lo que refleja un buen control del proceso de fabricación. La densidad de las piezas en verde en todos los casos es superior al 98% de su densidad teórica, hecho indicativo de niveles bajos de porosidad de los componentes inyectados.

El buen control dimensional junto con la gran reproducibilidad de la masa y de la densidad en los componentes en verde inyectados indica que el proceso de fabricación de “feedstocks” utilizando polvos de morfología irregular, además de factible, es viable industrialmente.

La resistencia en verde de las piezas de bronce es más elevada que la de las piezas de Inconel debido al mayor contenido de polietileno de alta densidad que presenta el sistema ligante con el que han sido fabricadas. Se ha podido observar una disminución de la resistencia en verde al aumentar el contenido de polvo grueso. Las zonas de contacto entre partículas de polvo actúan como microgrietas que aumentan de longitud a medida que aumenta el tamaño de partícula del polvo. Esto ocasiona que se produzca la rotura del componente para una menor carga aplicada. Todos los materiales mostraron una naturaleza frágil con deformaciones inferiores al 3%.

5.4 ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

El proceso de eliminación del sistema ligante se llevó a cabo de distintas maneras dependiendo del material de estudio. En el caso de los “feedstocks” de bronce, fabricados con un sistema ligante constituido por polietileno de alta densidad y cera parafínica (50% vol.), se ha estudiado el proceso de eliminación utilizando dos rutas distintas. En la primera se empleó únicamente una etapa de degradación térmica y los resultados obtenidos se muestran al final del capítulo en el artículo titulado “*Optimization of Metal Injection Moulding of Bronze Powders with Irregular Shape*”, (Anexo III). La segunda ruta de eliminación se llevó a cabo realizando una etapa previa de extracción con disolventes seguida de un proceso posterior de degradación térmica. Los resultados obtenidos se muestran al final del capítulo en el artículo titulado “*Fabrication of Bronze Components by Metal Injection Moulding Using Powders with Different Particle Characteristics*”, (Anexo IV).

Los “feedstocks” de Inconel 718 fueron fabricados con un sistema ligante compuesto por polietileno de alta densidad, cera parafínica y ácido esteárico a modo de agente surfactante. La eliminación del sistema ligante en este caso se realizó utilizando dos etapas diferentes. En primer lugar, se eliminaron los componentes solubles en disolventes orgánicos (parafina y ácido esteárico) mediante un proceso de extracción en hexano. A continuación, las piezas se introdujeron en un horno donde se llevó a cabo la degradación térmica del resto del sistema ligante. Los resultados obtenidos y su discusión se muestran a continuación.

5.4.1 ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES

La etapa de extracción con disolventes se llevó a cabo sumergiendo las piezas en un baño de hexano a una temperatura de 60°C. Mediante esta etapa se consigue crear una red de porosidad en el interior de los componentes en un tiempo mucho más corto que si la eliminación del sistema ligante se realiza directamente mediante una única etapa de degradación térmica [27]. En la Figura 5.4.1 se muestra la eliminación de los compuestos solubles en hexano que componen el sistema ligante, cera parafínica y ácido esteárico, frente al tiempo de inmersión en el disolvente de las piezas en verde. El mecanismo del proceso de extracción está constituido por cuatro etapas. En la primera se produce la difusión del disolvente en el ligante. A continuación, la porción soluble del ligante difunde en el disolvente. En la tercera etapa se produce la disolución del ligante en el disolvente dando lugar a una solución. Finalmente, esta solución constituida por el disolvente y el ligante difunde a través de la superficie del componente [28]. Como se puede apreciar en la figura, la velocidad de extracción varía considerablemente siendo mucho más elevada para tiempos cortos de extracción. La velocidad de eliminación inicial está controlada por la disolución del polímero en el disolvente [27]. Esta velocidad es alta debido a que al

principio del proceso la distancia de interdifusión es muy corta porque ligante y disolvente se encuentran en contacto a través de la superficie del componente. A medida que progresa el proceso de eliminación, el disolvente tiene que recorrer un camino más largo hasta llegar al ligante. De este modo, la etapa limitante de la extracción es la difusión de la solución ligante-disolvente desde el interior de la pieza hasta el exterior a través de la red de porosidad creada en los componentes que a su vez se encuentra rellena con el disolvente [29]. Dicha red de porosidad que se crea en el interior de las piezas está formada por un gran número de canales sinuosos cuya longitud es mucho mayor a la sección del componente y por los cuales debe penetrar el disolvente al mismo tiempo que sale la solución ligante-disolvente [30].

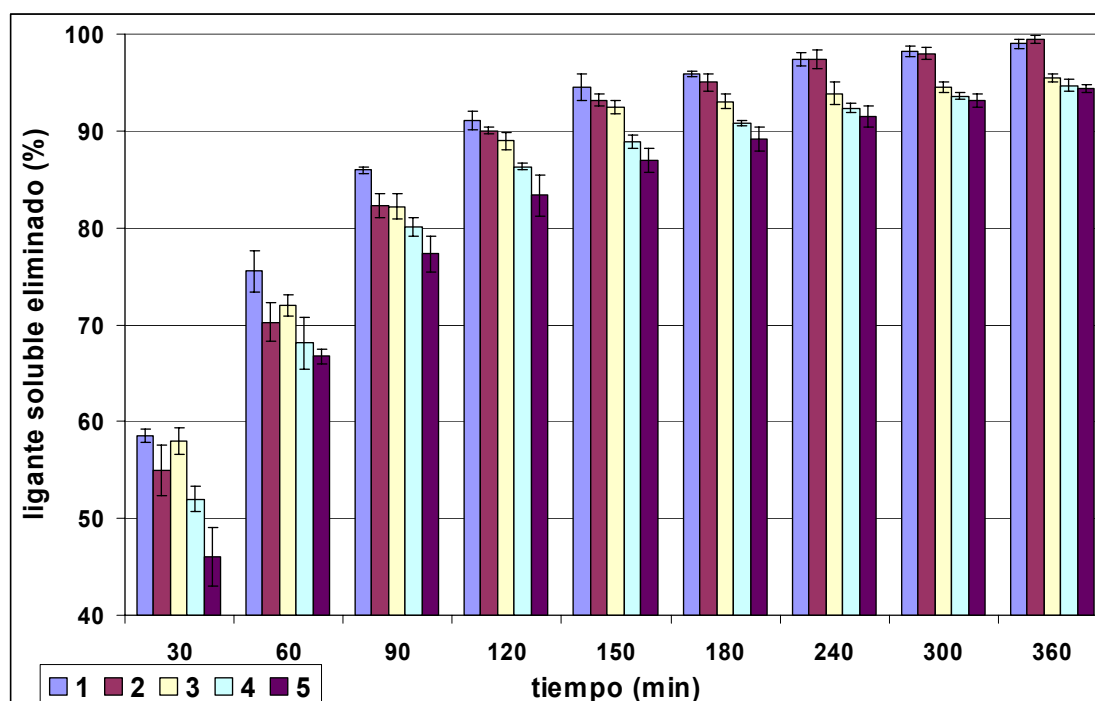


Figura 5.4.1. Diagrama de barras que muestra la eliminación de los compuestos solubles en hexano del sistema ligante (PW y SA) frente al tiempo de inmersión a una temperatura de 60°C.

Como puede observarse en la figura, los cinco materiales van perdiendo una mayor cantidad de ligante a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Según aumenta dicho tiempo, el disolvente va penetrando desde la superficie de los componentes hacia su interior extrayendo de forma paulatina los constituyentes del sistema ligante que son capaces de disolverse en el hexano.

La velocidad de extracción también varía dependiendo del material estudiado y, más concretamente, de la carga de polvo con la que se ha fabricado cada “feedstock”. Es conocido que el tiempo requerido para la eliminación del ligante disminuye cuando el tamaño de partícula del polvo y la porosidad de los componentes aumentan [31]. Un incremento de la carga sólida implica que el polvo se encuentra más empaquetado. Este

hecho provoca que los espacios entre partículas que ocupa el sistema ligante se reduzcan pasando a ser ocupados por partículas de polvo. Por tanto, un alto grado de empaquetamiento provoca que los canales entre partículas por los que debe penetrar el disolvente sean más estrechos y sinuosos con lo que se dificulta el proceso de extracción. Este comportamiento también ha sido observado por Westcot et al. [32] al estudiar el proceso de eliminación en función del tamaño de partícula del polvo. Un tamaño de partícula menor, manteniendo la misma carga sólida, provoca un mayor número de puntos de contacto entre las partículas de polvo conduciendo a la formación de canales más estrechos y, por tanto, a una menor permeabilidad. Además, otros autores [33] han observado que una disminución en la cantidad de parafina presente en el “feedstock” provoca un aumento del tiempo necesario para llevar a cabo la extracción. De este modo, los materiales fabricados con un mayor contenido de polvo presentan a su vez una menor proporción de parafina que provoca una ralentización del proceso de eliminación.

A pesar de lo expuesto anteriormente, para tiempos largos de inmersión, todos los materiales alcanzan un grado de eliminación bastante elevado (por encima del 94%) con independencia de la carga de polvo empleada. Esto implica que es posible realizar una buena eliminación de la fracción soluble del sistema ligante en todos los casos.

En la Tabla 5.4.1 se muestran los tiempos de inmersión necesarios para realizar el proceso de extracción con hexano a una temperatura de 60°C, obteniéndose una eliminación de los componentes solubles en este disolvente superior al 90%. Los tiempos presentados en la tabla aseguran la obtención de una red de porosidad abierta a través de las piezas que permite eliminar el resto del ligante en la etapa posterior de degradación térmica de una manera más fácil y rápida. A su vez, se reduce el riesgo de formación de defectos sobre las piezas debidos a un atrapamiento de los compuestos gaseosos que aparecen como resultado de la degradación térmica del ligante.

Tabla 5.4.1. *Tiempos de inmersión para realizar el proceso de extracción con hexano a una temperatura de 60°C para las piezas en verde fabricadas con los “feedstocks” de Inconel 718.*

Feedstock	1	2	3	4	5
Tiempo de eliminación (min)	120	150	150	180	240

5.4.2 ELIMINACIÓN TÉRMICA

Una vez eliminada la mayor parte del contenido en parafina y ácido esteárico de los componentes moldeados se procedió a la degradación térmica del resto del sistema ligante contenido en las piezas. Para llevar a cabo el proceso, es necesario tener en cuenta los puntos de fusión e intervalos de degradación de los constituyentes del sistema ligante, los cuales han sido mostrados con anterioridad en el apartado 4.1.3 del capítulo “Proceso Experimental”. De la misma manera, los análisis termogravimétricos que se

muestran en el apartado 5.1.2.1 de este capítulo ayudan a comprender cómo se produce la degradación del sistema ligante en su conjunto. Es necesario tener en cuenta que los contenidos de los constituyentes solubles en hexano han variado notablemente debido al proceso previo de extracción con disolventes realizado. En el ciclo térmico mostrado en la Figura 5.4.2 se presentan las temperaturas óptimas para llevar a cabo el proceso de degradación térmica del sistema ligante utilizado en la fabricación de los componentes de superealeación. La primera meseta se sitúa a una temperatura de 200°C y se emplea para eliminar los restos de parafina y ácido esteárico que puedan contener las piezas después de la etapa de extracción con disolventes. A continuación, en la meseta situada a 350°C ambos constituyentes se eliminan por completo a la vez que comienza la degradación del polietileno. Finalmente, con la última meseta a 500°C se degrada el polietileno restante consiguiéndose una eliminación total del sistema ligante. Las piezas resultantes denominadas “en marrón” tienen una resistencia mecánica muy baja por lo que es imprescindible manipularlas con el máximo cuidado para evitar su rotura. En muchas ocasiones puede ser necesario el empleo de una etapa de presinterización para establecer uniones entre las partículas de polvo que componen las piezas con el objetivo de aumentar su resistencia y facilitar su manipulación.

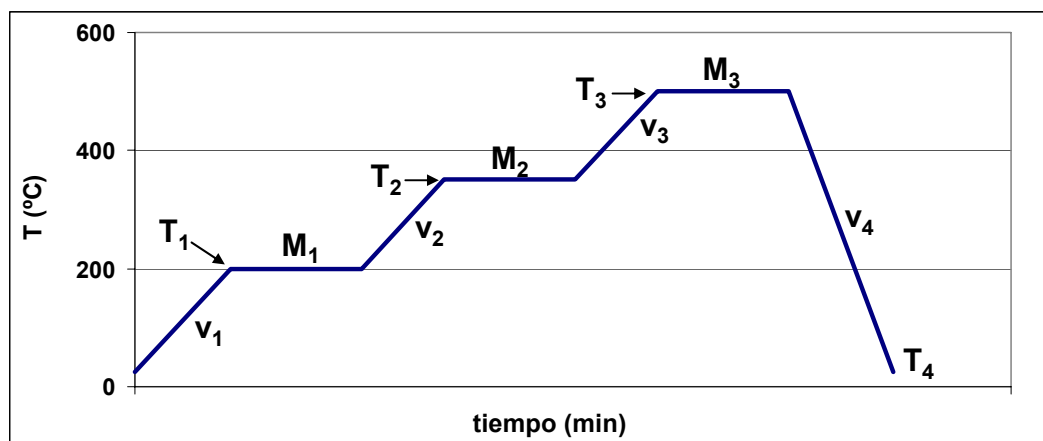


Figura 5.4.2. Ciclo de eliminación térmica optimizado para los “feedstocks” de Inconel 718.

La Tabla 5.4.2 muestra las características propias de los distintos ciclos térmicos utilizados como la atmósfera empleada, las temperaturas, velocidades de calentamiento, tiempos de permanencia en las distintas mesetas y el tiempo total que dura cada ciclo de eliminación térmica. Como muestra la tabla, existen tres tipos de ciclos dependiendo de si la atmósfera utilizada es aire (A), vacío (V) o argón (R). Las temperaturas de los ciclos son similares pero los tiempos de las mesetas y las velocidades de calentamiento cambian para conseguir realizar el proceso de degradación adecuadamente.

Para poder determinar si un ciclo de eliminación térmica se ha realizado correctamente es necesario evaluar el contenido de carbono residual y de oxígeno y

nitrógeno absorbidos durante el ciclo térmico ya que, dichos elementos influyen en las prestaciones del Inconel 718 [34,35]. La bibliografía recoge que para esta aleación, el porcentaje máximo admisible de carbono en peso es del 0,08% (800 ppm) [36,37]. El carbono tiende a combinarse con algunos elementos activos presentes en el material tales como Ti, Nb, Ta o Hf para formar carburos. La formación de carburos de titanio (TiC) reduce la cantidad de titanio en disolución sólida disponible durante el tratamiento de endurecimiento por precipitación para formar la fase γ' , la cual es la principal responsable de la resistencia en caliente de la aleación. Por otro lado, el oxígeno es absorbido sobre la superficie del polvo provocando la oxidación preferencial de algunos elementos presentes en la aleación como Cr, Al, Ti, Zr y B. Algunos estudios [35] indican que un contenido alto de oxígeno provoca una reducción de la resistencia a la fluencia y de la ductilidad a alta temperatura del material. El contenido máximo admisible de este elemento en la aleación Inconel 718 fabricada por forja según la especificación para materiales aeroespaciales AMS 5662 es de 20 ppm (0,002% en peso) [38]. Los cuatro polvos de partida utilizados en el presente estudio presentan contenidos de oxígeno más elevados por lo que ha sido imposible obtener materiales que cumplan dicha especificación. De este modo, el objetivo planteado ha sido encontrar las condiciones de procesado que conducen al mínimo contenido de oxígeno. Finalmente, el nitrógeno provoca la nitruración del material provocando la formación de nitruros de titanio (TiN) que actúan de la misma forma que los carburos, reduciendo el contenido de este elemento en la matriz. Además, un contenido alto de este elemento puede provocar problemas de fragilización de la aleación [39]. Según la bibliografía, el límite admisible de nitrógeno para este material es de 100 ppm (0,01% en peso) [34].

Tabla 5.4.2. Características de los ciclos de eliminación térmica realizados para los componentes de superaleación.

CICLO	ATM.	T ₁ (°C) / V ₁ (°C/min)	Meseta 1 (min)	T ₂ (°C) / V ₂ (°C/min)	Meseta 2 (min)	T ₃ (°C) / V ₃ (°C/min)	Meseta 3 (min)	T ₄ (°C) / V ₄ (°C/min)	tiempo (min)
DBA-1	Aire	200 / 5	30	350 / 4	60	500 / 4	60	25 / 10	331
DBV-1	Vacío	-	-	350 / 2,0	60	500 / 4,0	60	-	320
DBV-2	Vacío	-	-	350 / 1,0	90	500 / 1,0	90	-	655
DBV-3	Vacío	-	-	350 / 0,5	120	500 / 0,5	120	-	1290
DBR-1	Argón	200 / 2	30	350 / 2	60	500 / 3	120	25 / 10	487

Comparando los distintos ciclos de eliminación realizados cabe resaltar que, el denominado DBA-1 realizado en atmósfera de aire, dio lugar a piezas de color marrón grisáceo que no presentaron defectos sobre su superficie. En los ciclos realizados en vacío (DBV), la sinterización de las piezas se realizó conjuntamente en el mismo ciclo térmico justo a continuación de la etapa de eliminación, dando lugar a componentes de color gris metálico. Por último, todos los componentes sometidos al ciclo DBR-1 en atmósfera de argón mantuvieron correctamente la forma, mostraron un color gris (como el

de los polvos de partida) y no se observó la presencia de defectos en ninguno de los casos.

La Figura 5.4.3 muestra los contenidos de carbono (% en masa) de los componentes fabricados a partir de las cinco clases de “feedstock” de superaleación después de ser sometidos a los ciclos de eliminación térmica presentados en la Tabla 5.4.2. Como se observa en la figura, los ciclos realizados en atmósfera de aire (DBA-1) y argón (DBR-1) dan lugar a contenidos bajos de carbono por debajo del 0,08% en masa de este elemento. Por el contrario, los ciclos realizados en vacío (DBV) presentan contenidos de carbono más elevados que sobrepasan el contenido límite admisible para el Inconel 718. Se puede observar que reduciendo la velocidad de calentamiento y aumentando el tiempo de permanencia en las distintas mesetas del ciclo térmico se consigue una mayor eliminación de carbono aunque la duración del ciclo térmico aumenta considerablemente. De este modo, los materiales sometidos al ciclo térmico DBV-3 presentan contenidos ligeramente superiores al 0,08% de carbono. Este hecho está en desacuerdo con lo algunos autores [40,41], los cuales han observado que mediante un proceso de eliminación térmica en vacío se puede aumentar significativamente la velocidad de eliminación del sistema ligante reduciendo así la duración del ciclo térmico.

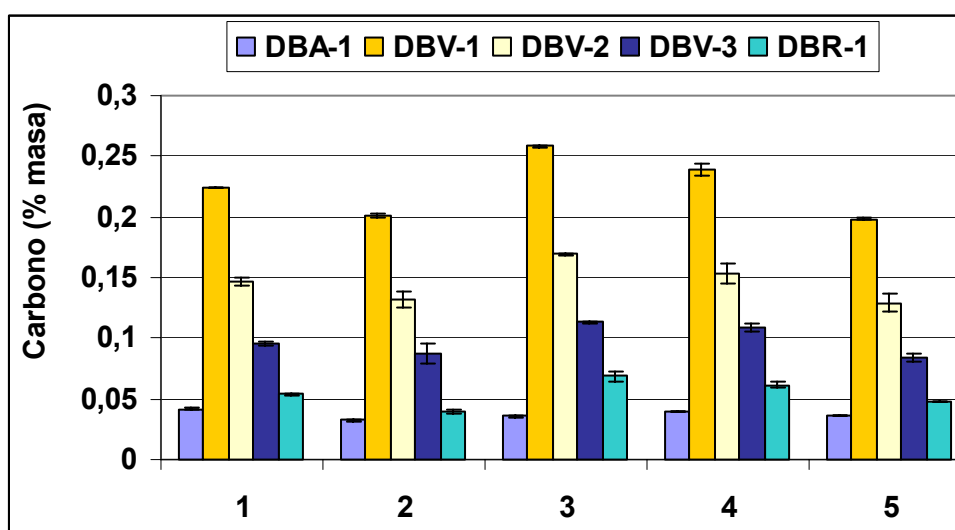


Figura 5.4.3. Contenido de carbono (% en masa) de los distintos materiales después de ser sometidos a los ciclos térmicos de degradación del sistema ligante.

Comparando los distintos tipos de materiales entre sí, se puede observar que el contenido de carbono residual después del proceso de eliminación térmica depende del tamaño medio de partícula. Se puede comprobar que el material 3, fabricado con el polvo de menor tamaño de partícula, presenta el contenido de carbono más elevado seguido por los materiales 1 y 4. Los materiales 2 y 5 presentan contenidos de este elemento más bajos. Esto se debe a que al disminuir el tamaño medio de partícula del polvo aumenta

considerablemente la superficie de contacto entre polvo y ligante. Esto conduce a un contenido de carbono más elevado al final del proceso.

La Figura 5.4.4 muestra el contenido de oxígeno de los componentes en marrón. El ciclo térmico realizado en atmósfera de aire (DBA-1) provoca un aumento considerable del contenido de oxígeno en comparación con los ciclos realizados en vacío (DBV) y argón (DBR-1). Todos los materiales sobrepasan ampliamente el límite fijado para este elemento (0,002% en masa), especialmente los materiales 3 y 4 fabricados con una mayor cantidad de polvo fino. Se puede observar que, de la misma manera que para el carbono, el contenido de oxígeno aumenta notablemente según disminuye el tamaño medio de partícula. La mayor superficie del polvo fino provoca una mayor absorción de oxígeno cuando este elemento está presente en la atmósfera y los materiales son sometidos a un aumento de temperatura.

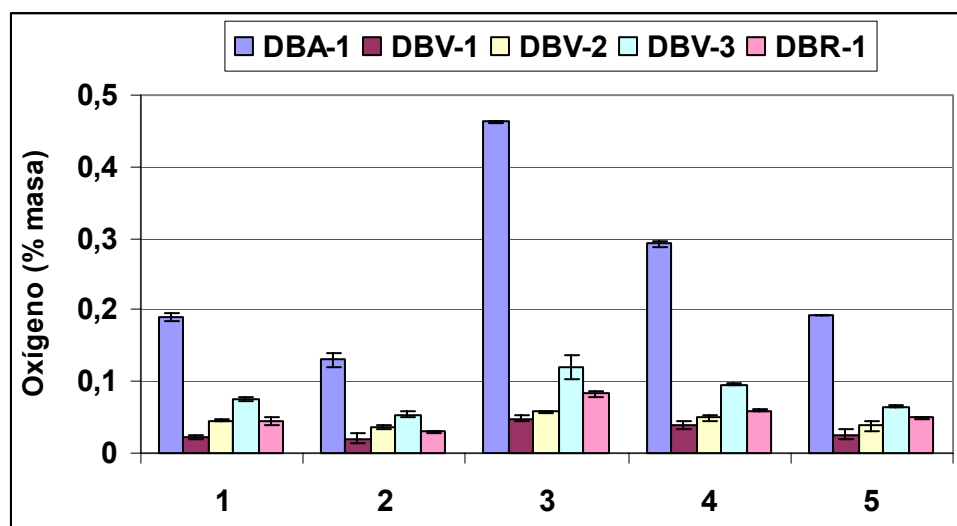


Figura 5.4.4. Contenido de oxígeno (% en masa) de los distintos materiales después de ser sometidos a los ciclos térmicos de degradación del sistema ligante.

Comparando los tres ciclos realizados en vacío (DBV) se aprecia un aumento del contenido de oxígeno a medida que aumenta la duración del ciclo térmico. De este modo, incluso sinterizando los materiales bajo condiciones de vacío de aproximadamente 2×10^{-5} bar, los niveles de oxígeno son suficientes para que el material lo absorba durante el ciclo térmico. Hay que tener en cuenta que los contenidos de oxígeno se han medido en los materiales sinterizados, ya que la eliminación térmica y la sinterización se han realizado de manera consecutiva utilizando el mismo ciclo térmico. Debido a que el proceso de sinterización se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 1.200°C , los materiales pueden presentar un contenido mayor de oxígeno al que deberían tener si sólo se hubiera llevado a cabo el proceso de eliminación térmica. De este modo, se volverán a comparar

los niveles de oxígeno de todos los materiales obtenidos después del proceso de sinterización.

La Figura 5.4.5 muestra los contenidos de nitrógeno de los componentes después de ser sometidos a los distintos ciclos de eliminación térmica. Los contenidos en este elemento sobrepasan el límite establecido para la utilización de este material en aplicaciones aeronáuticas (0,01% en peso), aunque en el caso del ciclo DBR-1 se sitúan ligeramente por encima del mismo.

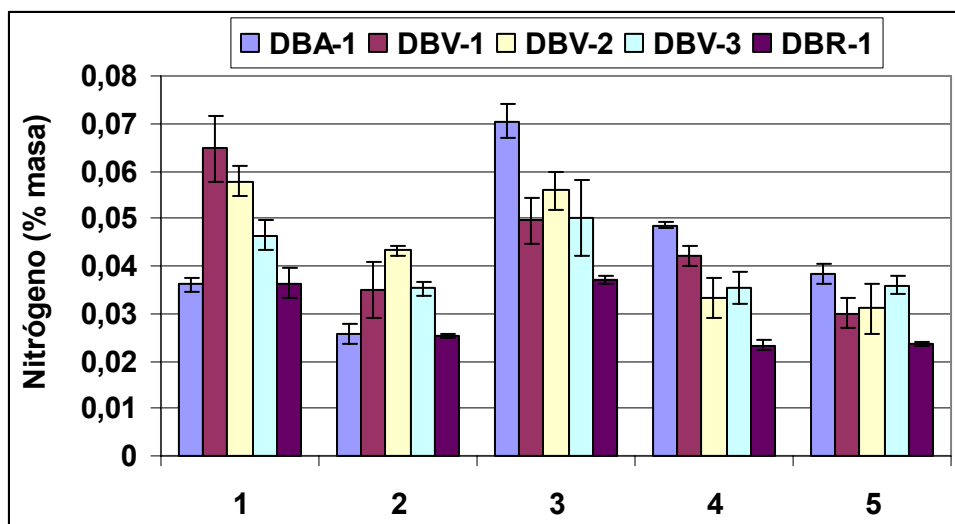


Figura 5.4.5. Contenido de nitrógeno (% en masa) de los distintos materiales después de ser sometidos a los ciclos térmicos de degradación del sistema ligante.

La Figura 5.4.6 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos Inco1 (izquierda) e Inco2 (derecha). Las Figuras 5.4.7 y 5.4.8 muestran imágenes de la superficie de los componentes fabricados a partir de estos dos polvos después de ser sometidos a los ciclos de eliminación térmica DBA-1 y DBR-1, respectivamente.

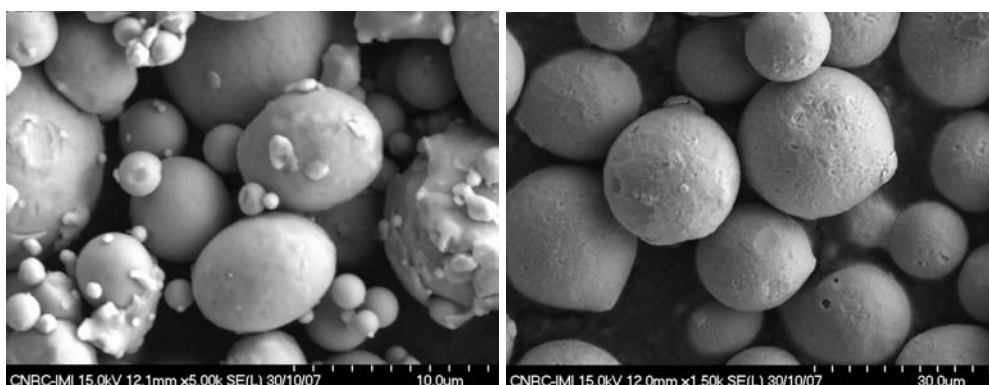


Figura 5.4.6. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los polvos de partida de Inconel 718. Izquierda: polvo Inco1; Derecha: polvo Inco2.

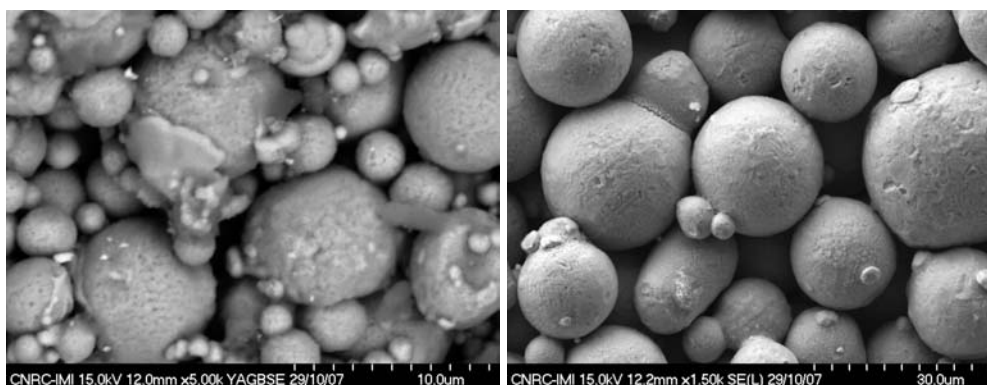


Figura 5.4.7. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la superficie de las piezas en marrón después de ser sometidas al ciclo de eliminación térmica DBA-1. Izquierda: componente 3 (100% polvo Inco1); Derecha: componente 1 (100% polvo Inco2).

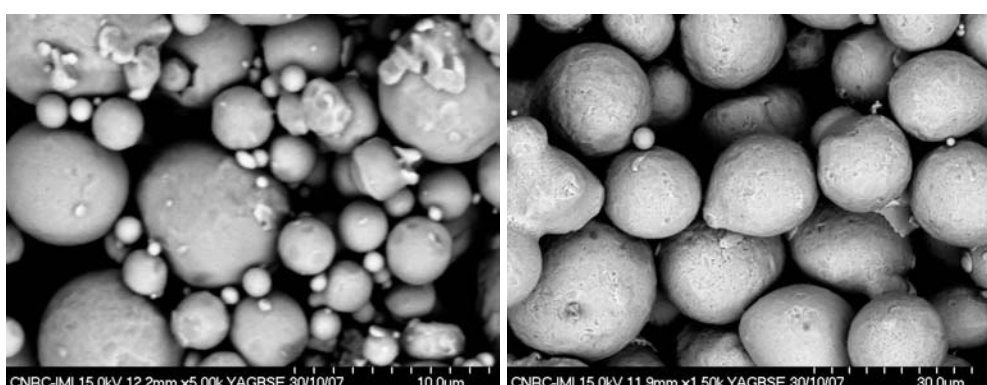


Figura 5.4.8. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la superficie de las piezas en marrón después de ser sometidas al ciclo de eliminación térmica DBR-1. Izquierda: componente 3 (100% polvo Inco1); Derecha: componente 1 (100% polvo Inco2).

En ambos casos no se aprecia la existencia de restos del sistema ligante sobre la superficie de las partículas de polvo presentando éstas una apariencia muy similar a las partículas de los polvos de partida con los que se fabricaron los “feedstocks”.

5.4.3 CONCLUSIONES PARCIALES DE LA ETAPA DE ELIMINACIÓN

El estudio realizado sobre los “feedstocks” de bronce, llevando a cabo el proceso de eliminación del ligante en una única etapa de degradación térmica, mostró que los polvos atomizados en agua presentan mayores dificultades durante el proceso de eliminación debido a la mayor interacción que existe entre las partículas de polvo irregular. Los resultados obtenidos muestran que, al utilizar polvos de morfología irregular, es necesario disminuir la velocidad de calentamiento en gran medida durante la parte inicial del ciclo térmico (a bajas temperaturas) para favorecer la creación de una red de canales a través de la pieza. Dichos canales permiten la salida de los productos que se forman a continuación durante la degradación térmica del ligante. Si la velocidad de calentamiento es demasiado elevada, la red de porosidad no tiene tiempo suficiente para formarse y los

productos gaseosos provocan el hinchamiento de las piezas y la formación de ampollas. El polvo esférico permite utilizar velocidades de calentamiento más elevadas durante la eliminación debido a que presenta una mayor facilidad para la creación de canales de salida. A priori, la menor carga sólida con la que se ha fabricado el “feedstock” que contiene el polvo de morfología irregular debería implicar la existencia de canales entre las partículas de polvo más anchos, en comparación con otros “feedstocks” en los que la carga sólida es más elevada. En realidad, el mayor número de puntos de contacto entre partículas con forma irregular provoca que el polvo esférico, incluso si está en un estado de mayor compactación, tenga más facilidad para que se forme la red de porosidad a través del interior de la pieza. Esto es debido a que en el caso del polvo esférico, los canales presentan una forma menos sinuosa y tienen una menor longitud en comparación con los que se forman si se utilizan polvos de morfología irregular.

El proceso de eliminación se puede facilitar en gran medida si se emplea una etapa previa de extracción con disolventes. Durante esta etapa se crea la red de canales que es necesaria para que los productos gaseosos creados durante la posterior degradación térmica escapen sin provocar la aparición de defectos. Se ha podido comprobar que el proceso de eliminación con disolventes es dependiente del tamaño y la morfología de partícula del polvo. De este modo, la extracción se realiza a una mayor velocidad cuando el polvo presenta morfología esférica ya que, los canales por los que debe penetrar el disolvente son más rectos y cortos que en el caso de polvos irregulares. El tamaño de partícula también posee una notable influencia sobre el proceso de extracción debido a que los canales son más anchos según aumenta el tamaño del polvo, lo que provoca una eliminación más rápida.

El trabajo realizado con los “feedstocks” de Inconel 718 revela que la distribución de tamaños de partícula también afecta al proceso de extracción con disolventes. Distribuciones que permitan un mejor empaquetamiento del polvo y, por tanto, un aumento de la carga sólida provocan que los espacios entre partículas que ocupa el sistema ligante se reduzcan pasando a ser ocupados por partículas de polvo. El alto grado de empaquetamiento conduce a que los canales entre partículas por los que debe penetrar el disolvente sean más estrechos y sinuosos, por lo que se dificulta el proceso de extracción. De este modo, según aumenta la capacidad de empaquetamiento del polvo y se aumenta la carga sólida de los componentes, se produce una ralentización del proceso de extracción.

En lo que se refiere a la etapa de eliminación térmica de los componentes de Inconel 718, se han utilizado distintas atmósferas para determinar las condiciones óptimas del proceso. En atmósfera de aire se consigue eliminar todo el carbono procedente del ligante pero aumentan notablemente los niveles de oxígeno absorbido sobre la superficie del polvo. Realizando la eliminación en vacío se reducen considerablemente los niveles de oxígeno pero, debido a la ausencia de atmósfera el ligante se degrada térmicamente

mediante la fragmentación pirolítica de sus cadenas. Esto provoca una mayor dificultad para eliminar el sistema ligante, debido a que los eslabones que se desprenden de las moléculas tienen un mayor tamaño. Debido a esto, los tiempos necesarios para llevar a cabo el proceso se hacen extremadamente largos si se quiere conseguir disminuir el contenido de carbono hasta un nivel aceptable. Aun así, para los “feedstocks” 3 y 4 con un tamaño medio de partícula menor que el resto y, por tanto, una mayor área superficial de contacto polvo-ligante, los niveles de carbono siguen siendo demasiado altos.

Por su parte, el proceso de eliminación térmica realizado en atmósfera de argón conduce a los resultados más satisfactorios, obteniéndose componentes en marrón con contenidos en carbono dentro de los límites establecidos para el Inconel 718. Aun así, no ha sido posible alcanzar los requerimientos estipulados en cuanto al contenido de oxígeno y nitrógeno que debe contener la aleación para ser utilizada en aplicaciones aeroespaciales.

5.5 SINTERIZACIÓN

Una vez realizada la eliminación del sistema ligante, las piezas deben ser sometidas a un proceso de sinterización incrementando la temperatura hasta valores donde la difusión atómica en los materiales es elevada. En el caso de los componentes fabricados a partir de los “feedstocks” de bronce, los resultados obtenidos se muestran al final del capítulo en los artículos titulados “*Optimization of Metal Injection Moulding of Bronze Powders with Irregular Shape*” y “*Fabrication of Bronze Components by Metal Injection Moulding Using Powders with Different Particle Characteristics*”, (Anexos III y IV, respectivamente).

El proceso de sinterización de los componentes fabricados a partir de los “feedstocks” de Inconel 718 demostró ser bastante complejo. Los resultados obtenidos y su discusión se muestran a continuación en los siguientes apartados.

5.5.1 PRESINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los componentes en marrón obtenidos después de la etapa de eliminación del sistema ligante presentan en la mayoría de ocasiones resistencias muy bajas que hacen difícil o incluso imposible su manipulación. Estas piezas están formadas únicamente por el polvo de partida y los restos que pudieran existir del sistema ligante, por lo que es necesario aumentar su resistencia mecánica para que no rompan antes de llegar a la etapa de sinterización. Esto se consigue a través de la aplicación de un ciclo térmico de presinterización que puede realizarse de manera consecutiva después de la etapa de degradación térmica utilizando el mismo ciclo. La presinterización de los materiales también se puede llevar a cabo utilizando un ciclo térmico distinto si es necesario realizar el proceso en una atmósfera diferente a la utilizada durante la degradación del sistema ligante. En la Figura 5.5.1 se muestran los ciclos térmicos de presinterización utilizados para los componentes en marrón de Inconel 718.

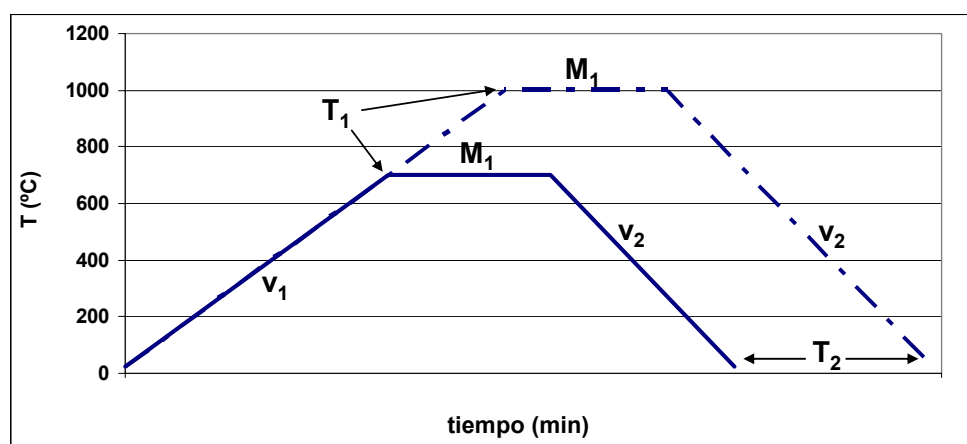


Figura 5.5.1. Ciclos de presinterización utilizados para los “feedstocks” de Inconel 718.

En la Tabla 5.5.1 se muestran las características de los ciclos de presinterización realizados sobre los componentes en marrón de Inconel 718. Dichos tratamientos térmicos se han realizado sobre las piezas obtenidas a partir de los ciclos de eliminación DBA-1 y DBR-1 realizados en atmósfera de aire y argón, respectivamente. Los ciclos de presinterización denominados PRESINT-A se han realizado en distintas atmósferas para intentar disminuir el contenido de oxígeno a pesar de que las piezas obtenidas tras la eliminación térmica del ligante (ciclo DBA-1) poseían una resistencia mecánica aceptable. Además, el ciclo de presinterización denominado PRESINT-R realizado en atmósfera de argón se ha llevado a cabo para aumentar la resistencia de los componentes ya que éstos eran sumamente frágiles tras el proceso de eliminación térmica del ligante. Los ciclos denominados PRESINT-A1 y PRESINT-R se han realizado a continuación de los ciclos de eliminación térmica (en un mismo ciclo), mientras que los denominados PRESINT-A2 y PRESINT-A3 se han realizado posteriormente una vez finalizado el proceso de degradación térmica.

Tabla 5.5.1. Características de los ciclos de presinterización realizados para los componentes de superaleación.

CICLO ELIMINACIÓN	CICLO PRESINT.	ATMÓSFERA	T _{inicial} (°C)	T ₁ (°C) / V ₁ (°C/min)	Meseta 1 (min)	T ₂ (°C) / V ₂ (°C/min)	tiempo (min)
DBA-1	PRESINT-A1	Aire	500*	700 / 7	30	25 / 10	156
DBA-1	PRESINT-A2	50%Ar-50%H ₂	25	1000 / 10	60	25 / 10	255
DBA-1	PRESINT-A3	H ₂	25	850 / 5	30	25 / 10	277
DBR-1	PRESINT-R	Argón	500*	700 / 7	30	25 / 10	156

(*) procesos realizados inmediatamente después de la eliminación en el mismo ciclo.

La Figura 5.5.2 muestra el contenido de oxígeno (% en masa) de los componentes antes y después de ser sometidos a los ciclos de presinterización. Se puede apreciar que el incremento de temperatura desde 500°C hasta 700°C en atmósfera de aire (ciclo PRESINT-A1) provoca un aumento considerable de los niveles de oxígeno. A su vez, los ciclos realizados en atmósferas reductoras (PRESINT-A2 y PRESINT-A3) no consiguen reducir los niveles de oxígeno ni aumentando la temperatura hasta valores próximos a 1.000°C. En el apartado 4.1.2 del capítulo “Proceso Experimental” se puede observar la composición química que presentan los cuatro tipos de polvo de superaleación. Los componentes mayoritarios del Inconel 718 son el níquel, el hierro y el cromo. La bibliografía recoge que la reducción de óxidos de níquel en atmósfera de hidrógeno puede realizarse sin problema en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 600°C [42]. A su vez, según el Diagrama de Ellingham, todos los óxidos de hierro se reducen en atmósfera de hidrógeno por encima de los 600°C [43]. Por el contrario, los óxidos de cromo que se forman en presencia de oxígeno son altamente estables y su reducción en hidrógeno es imposible en el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar el proceso de sinterización [43]. Además, existen otros elementos minoritarios, aluminio y titanio, que presentan una

gran afinidad por el oxígeno y que dan lugar a óxidos en presencia de este elemento. Con la realización de análisis químicos semicuantitativos realizados por EDS sobre la superficie de los componentes sometidos al ciclo de eliminación DBA-1 y calentados posteriormente a 1.200°C en aire se reveló que los óxidos formados son de titanio, aluminio y cromo lo que se encuentra en consonancia con otros autores [44]. Los óxidos de aluminio y titanio son sumamente estables y su reducción con hidrógeno es imposible a estas temperaturas de trabajo [43]. Analizando mediante la técnica EDS el contenido en titanio y aluminio en el interior de las partículas se apreció una reducción considerable del contenido de titanio mientras que el contenido de aluminio era prácticamente nulo. Posiblemente, ambos elementos difunden desde el interior de las partículas hacia la superficie donde reaccionan con el oxígeno para producir óxidos de titanio y aluminio, respectivamente.

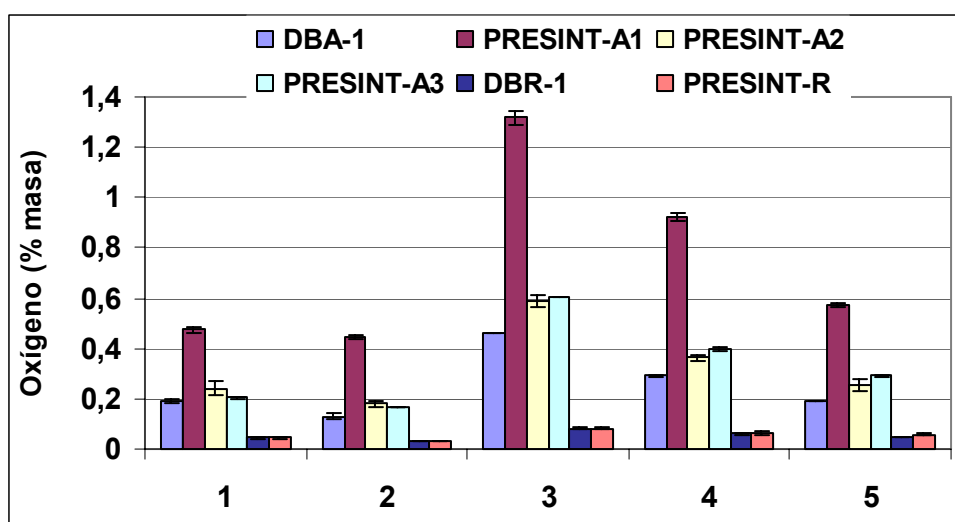


Figura 5.5.2. Contenido en oxígeno (% en masa) de los componentes antes y después de ser sometidos a los ciclos de presinterización.

La Figura 5.5.3 muestra la superficie de varias partículas de polvo de un componente del tipo 1 calentado hasta 1.200°C en atmósfera de aire. Como puede apreciarse, la gran afinidad del titanio y del aluminio hace que se forme una capa de óxido de ambos elementos que rodea toda la superficie de las partículas.

La Figura 5.5.4 muestra los contenidos de nitrógeno (% en masa) de los distintos componentes antes y después de ser sometidos a los ciclos de presinterización. Como puede observarse en la figura, el contenido en nitrógeno es muy bajo en todos los casos salvo en el ciclo PRESINT-A3 realizado en atmósfera de hidrógeno. Esto se debe a que, por motivos de seguridad, es necesario que el horno alcance los 750°C antes de que se comience a bombear hidrógeno en su interior. El calentamiento hasta dicha temperatura se realiza en atmósfera de nitrógeno provocando que los componentes hayan absorbido

dicho gas sobre su superficie. Se puede comprobar que la cantidad de nitrógeno absorbido aumenta según disminuye el tamaño medio de partícula del polvo debido al aumento del área superficial.

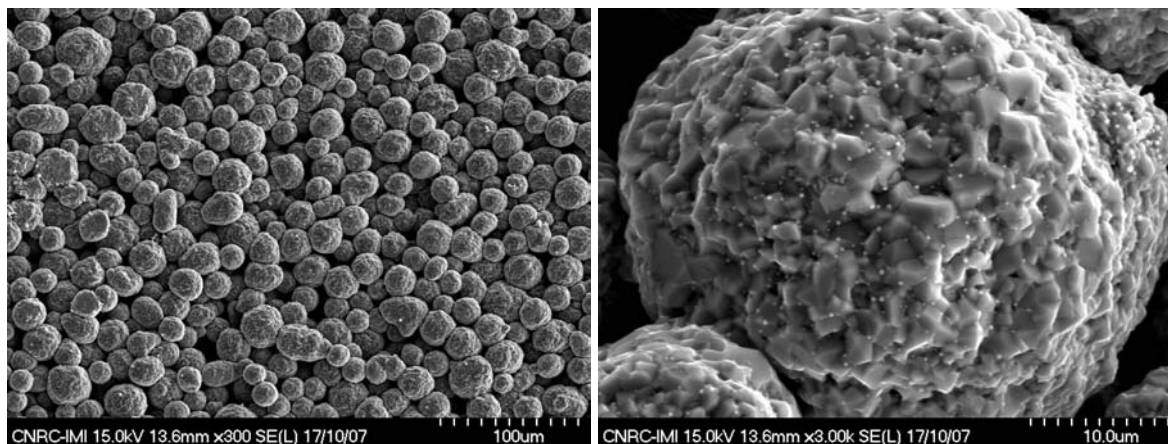


Figura 5.5.3. Imágenes obtenidas por MEB de la superficie de un componente de tipo 1 (100% polvo Inco2) calentado a 1.200°C en atmósfera de aire, a 300 aumentos (izquierda) y 3.000 aumentos (derecha).

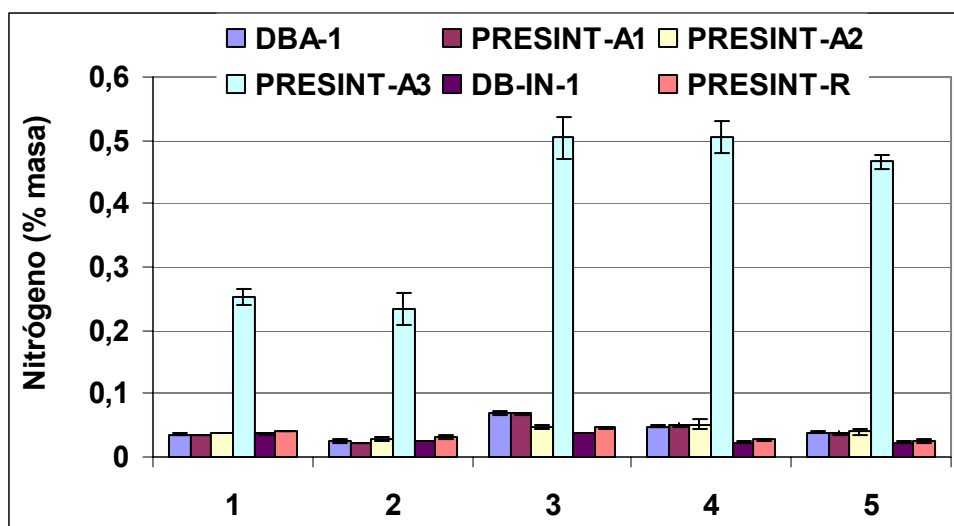


Figura 5.5.4. Contenido en nitrógeno (% en masa) de los componentes antes y después de ser sometidos a los ciclos de presinterización.

5.5.2 SINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

5.5.2.1 CICLOS TÉRMICOS DE SINTERIZACIÓN

Una vez que se ha eliminado con éxito el sistema ligante manteniendo la geometría de los componentes fabricados, llega el momento de consolidarlos para que adquieran las propiedades físicas y mecánicas propias de los materiales metálicos. La Figura 5.5.5 muestra los ciclos térmicos de sinterización realizados sobre los componentes en marrón

obtenidos. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento y la atmósfera fueron comunes para todos los ciclos de sinterización mientras que la temperatura de la meseta y su duración variaron en cada caso. El grupo de investigación de Valencia propone la utilización de velocidades de calentamiento elevadas ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en el proceso de sinterización de la superaleación 718, debido a que conducen a mejores microestructuras con una porosidad más fina y mejor distribuida y evitan la nucleación y crecimiento de la fase Laves [45,46]. La velocidad de calentamiento empleada en este estudio estuvo condicionada por el horno utilizado, el cual presenta una velocidad de calentamiento máxima de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

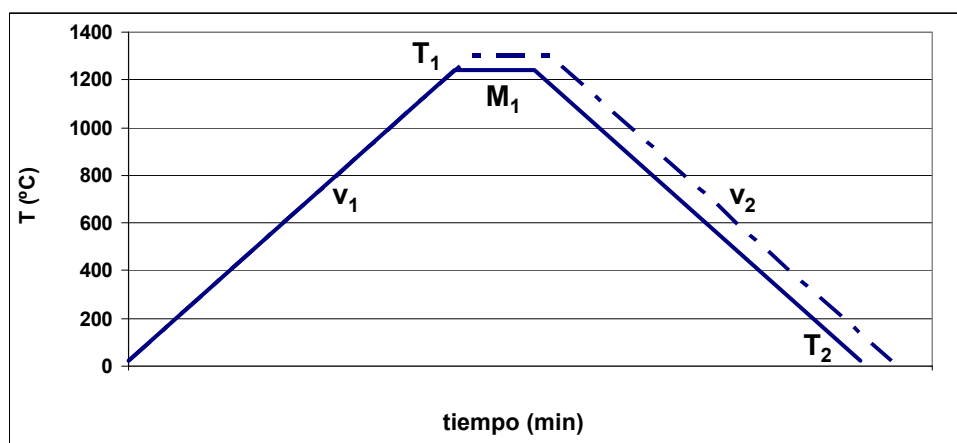


Figura 5.5.5. Ciclos de sinterización utilizados para los “feedstocks” de Inconel 718.

El análisis térmico diferencial (DTA) realizado sobre los polvos de partida (apartado 4.1.2) muestra que el comienzo de la fusión se produce a una temperatura diferente para cada tipo de polvo en el intervalo entre 1250°C y 1290°C , por lo que los ciclos térmicos de sinterización se llevaron a cabo en este intervalo.

Estudios realizados sobre la sinterización del Inconel 718 en distintas condiciones muestran que la mejor opción es llevar a cabo el proceso en vacío [34,47]. La sinterización en hidrógeno no es aconsejable porque esta atmósfera induce la formación de porosidad y promueve la formación de fase Laves en el material a temperaturas superiores a los 1200°C , alcanzándose densificaciones por debajo del 90% [48]. Algunos autores han conseguido densificaciones de hasta el 96% en atmósfera de hidrógeno llevando a cabo la sinterización a altas temperaturas (1310°C) donde es más difícil controlar el proceso y utilizando tiempos de sinterización muy largos (12 horas) [49]. La sinterización de este material en atmósfera de argón utilizando sinterización con fase líquida también es factible, pero conduce a densificaciones más bajas del material respecto a la realización del proceso en vacío [50].

La Tabla 5.5.1 presenta las características específicas de cada uno de los ciclos de sinterización llevados a cabo en esta Tesis Doctoral. Los ciclos se han denominado STA, STV o STR en función de la atmósfera en la que se ha realizado el proceso de eliminación térmica del sistema ligante es decir, aire, vacío y argón, respectivamente. Sólo se ha utilizado el ciclo de presinterización PRESINT-R ya que la eliminación térmica en atmósfera de argón conduce a componentes en marrón demasiado frágiles para ser manipulados a través del proceso. Los ciclos de sinterización STA se realizaron en vacío en el rango de temperaturas entre 1240°C y 1290°C sobre las piezas sometidas previamente al ciclo de eliminación térmica DBA-1 (en aire). Los ciclos de sinterización STV se llevaron a cabo a continuación de los ciclos de eliminación DBV realizando ambos procesos en el mismo ciclo térmico. La temperatura de sinterización fue en todos los casos 1270°C pero las velocidades de calentamiento y duración de las mesetas varían notablemente. Los ciclos de sinterización STR se realizaron entre 1270°C y 1300°C sometiendo previamente a las piezas al ciclo de presinterización mostrado en la tabla.

Tabla 5.5.1. Características de los ciclos de sinterización realizados para los componentes de superaleación.

CICLO ELIMINACIÓN	CICLO PRESINT.	CICLO SINTER.	ATM.	T _{inicial} (°C)	T ₁ (°C) / V ₁ (°C/min)	Meseta 1 (min)	T ₂ (°C) / V ₂ (°C/min)	tiempo (min)
DBA-1	-	STA-1	Vacío	25	1240 / 5	120	25 / 5	606
DBA-1	-	STA-2	Vacío	25	1250 / 5	120	25 / 5	610
DBA-1	-	STA-3	Vacío	25	1260 / 5	120	25 / 5	614
DBA-1	-	STA-4	Vacío	25	1270 / 5	120	25 / 5	618
DBA-1	-	STA-5	Vacío	25	1280 / 5	120	25 / 5	622
DBA-1	-	STA-6	Vacío	25	1290 / 5	60	25 / 5	566
DBV-1	-	STV-1	Vacío	500*	1270/5	120	25 / 5	523
DBV-2	-	STV-2	Vacío	500*	1270/5	120	25 / 5	523
DBV-3	-	STV-3	Vacío	500*	1270/5	120	25 / 5	523
DBR-1	PRESINT-R	STR-1	Vacío	25	1270 / 5	120	25 / 5	618
DBR-1	PRESINT-R	STR-2	Vacío	25	1280 / 5	120	25 / 5	622
DBR-1	PRESINT-R	STR-3	Vacío	25	1280 / 5	360	25 / 5	862
DBR-1	PRESINT-R	STR-4	Vacío	25	1300 / 5	120	25 / 5	630

(*) procesos realizados inmediatamente después de la eliminación en el mismo ciclo.

Los materiales sinterizados presentaron en general una buena reproducción de la geometría del molde aunque, como se verá más adelante, la contracción experimentada en cada caso varía considerablemente. Cabe destacar que los componentes fabricados a partir del polvo Inco2 funden a una temperatura menor que el resto. De este modo, los componentes 1 y 2 (también el 5 en menor medida) obtenidos a temperaturas de 1290°C y 1300°C presentan zonas de fusión parcial por lo que su temperatura óptima de sinterización se sitúa por debajo de este intervalo. Los componentes 1 y 2 obtenidos a través de los ciclos de sinterización STV (1270°C en vacío) presentaron un grado de fusión mayor obteniéndose componentes con abultamientos en la superficie y grietas en

el interior. Como se comentó en el apartado 5.4.2 de este capítulo, la degradación térmica del sistema ligante en vacío provoca que los componentes presenten un contenido en carbono residual más elevado. Este elemento puede modificar la temperatura de fusión disminuyéndola, lo que podría explicar la fusión más acelerada en estos materiales. El resto de materiales, aun presentando contenidos de carbono superiores como es el caso de los componentes 3 y 4, no mostraron fusión parcial en ninguno de los casos y las piezas sinterizadas mantuvieron la forma del molde. Cabe destacar que el proceso de eliminación del ligante en vacío puede conducir a la aparición de defectos sobre los componentes debido a que su control se hace más difícil como consecuencia de que la presión de gas en el interior de las piezas es más elevada que la del exterior [51]. Además, los materiales fabricados a partir del polvo Inco2 tienen una mayor tendencia a presentar pequeñas áreas de oxidación sobre su superficie. De este modo, los componentes 1 y 2 sometidos a los ciclos de eliminación térmica del tipo DBA que presentan un mayor contenido de oxígeno, mostraron en algunas ocasiones, tras la sinterización, zonas un poco más oscuras fruto de la oxidación superficial.

El análisis térmico diferencial del polvo Inco2 (apartado 4.1.2) muestra un pequeño pico endotérmico alrededor de los 1180°C que según la bibliografía corresponde a la fusión de la fase Laves [52]. Según Hens et al., dicha fase Laves se puede formar durante la solidificación y aparece rodeando las partículas de polvo del Inconel 718 inhibiendo la sinterización [48]. Además, la presencia de esta fase puede provocar otros problemas durante la sinterización como fenómenos de fusión incipiente debido a que la fase Laves funde a una temperatura inferior a la de la matriz [53]. Dichos fenómenos de fusión incipiente ocurren cuando una parte de la aleación funde a una menor temperatura que el resto como consecuencia de que durante la solidificación de la aleación no se alcanzó el equilibrio composicional [36,54]. Este hecho provoca que cuando se produce de nuevo la fusión de la aleación, el proceso ocurre de manera heterogénea. Por tanto, la presencia de fase Laves en el polvo de partida Inco2 podría explicar su comportamiento anómalo durante el proceso de sinterización en comparación con el resto de polvos utilizados.

5.5.2.2 NIVELES DE CARBONO, OXÍGENO Y NITRÓGENO

El contenido de carbono (% en masa) de los componentes sinterizados se muestra en la Figura 5.5.6. Las piezas sinterizadas cuya eliminación del ligante se realizó en aire (ciclos STA) muestran niveles de carbono muy bajos, inferiores al 0,03% en peso en todos los casos, ya que el oxígeno presente en la atmósfera del horno facilita la degradación térmica de los constituyentes poliméricos. A su vez, los componentes cuya eliminación del ligante y sinterización se realizó en un ciclo conjunto en vacío (STV) presentan contenidos de carbono variables que se reducen según disminuye la velocidad de calentamiento y aumenta el tiempo de eliminación. A través de este tipo de ciclos en vacío no se consigue reducir el contenido de carbono por debajo del límite especificado

para el Inconel 718 (0,08% en peso) incluso para tiempos de tratamiento muy elevados. Los materiales sinterizados utilizando los ciclos STR (eliminación del ligante en argón) mostraron niveles de carbono dentro de los límites admisibles, situándose el contenido de este elemento por debajo del 0,07% en masa en todos los casos.

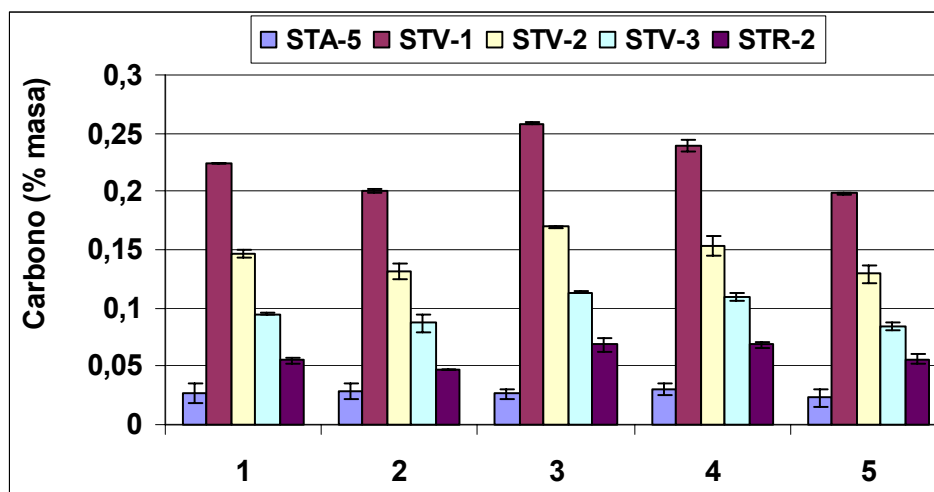


Figura 5.5.6. Contenido en carbono (% en masa) de los distintos componentes sinterizados.

La Figura 5.5.7 presenta los niveles de oxígeno en los componentes sinterizados. Como puede apreciarse, la eliminación del ligante en aire (ciclos STA) conduce a un aumento considerable del contenido de oxígeno por encima del límite máximo admisible para la utilización de este material en aplicaciones aeroespaciales (0,002% en masa). Los ciclos de sinterización realizados tras la eliminación del sistema ligante en vacío o argón (STV y STR) dan lugar a componentes con contenidos más bajos en este elemento aunque tampoco cumplen la especificación para uso aeroespacial.

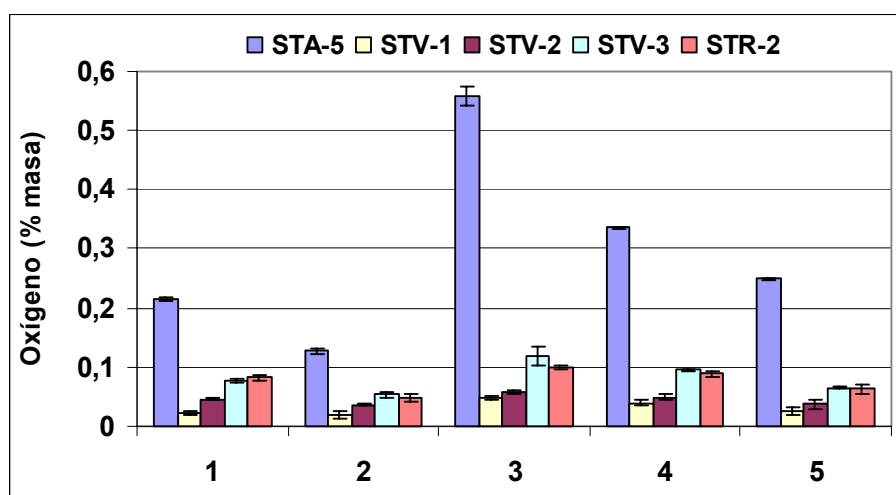


Figura 5.5.7. Contenido en oxígeno (% en masa) de los distintos componentes sinterizados.

En la Figura 5.5.8 se muestran los niveles de nitrógeno de los componentes de Inconel 718 sinterizados. Los valores obtenidos en todos los casos no parecen variar en función de las condiciones en las que se han llevado a cabo los ciclos térmicos de eliminación del ligante y sinterización encontrándose ligeramente por encima del límite admisible para este material.

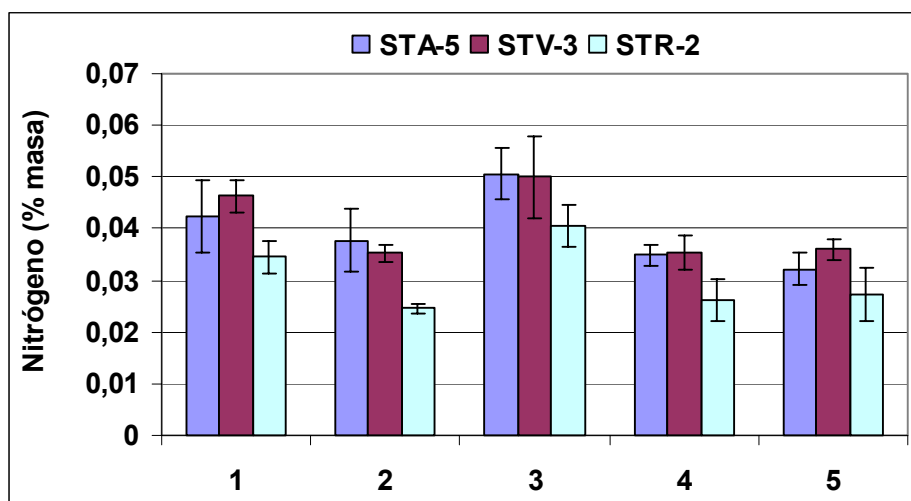


Figura 5.5.8. Contenido en nitrógeno (% en masa) de los distintos componentes sinterizados.

5.5.2.3 DENSIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

Durante la sinterización se produce la eliminación del espacio vacío entre partículas de polvo debido a procesos de difusión activados térmicamente que activan el movimiento atómico entre partículas de polvo que se encuentran en contacto a través de su superficie. La fuerza motriz de este proceso es la reducción de la energía libre asociada al gran área superficial de las partículas de polvo. Este hecho provoca que las partículas se unan entre sí y el material densifique a la vez que se va eliminando la porosidad del mismo. El grado de densificación alcanzado es un indicador de cómo se ha desarrollado el proceso de sinterización del material y depende de variables como la temperatura, el tiempo de exposición o el área superficial del polvo.

La Figura 5.5.9 muestra la densificación alcanzada por los distintos componentes de Inconel 718 sinterizados utilizando los ciclos térmicos STA. Como se puede apreciar, la densificación de todos los materiales aumenta según se incrementa la temperatura de sinterización. La densificación de los materiales también varía dependiendo del polvo utilizado en función del tamaño de partícula medio del mismo. De este modo, el material 3 fabricado únicamente a partir del polvo Inco1 (tamaño de partícula menor de 25 μm), presenta una sinterabilidad superior que el resto y conduce a una densificación más elevada alcanzando un 96%. Sólo para temperaturas relativamente bajas de sinterización (1240°C), los componentes con un contenido más alto de polvo grueso muestran valores

de densificación superiores como ha sido anteriormente observado por German [55]. El componente 1, fabricado a partir de un polvo más grueso (16-45 μm), ve afectada su sinterabilidad consiguiendo alcanzar tan solo un 90%. La mezcla de polvos finos con otros de mayor tamaño de partícula (materiales 2 y 4) provocan una disminución de la densificación con respecto a los materiales fabricados utilizando solo los polvos más finos (materiales 1 y 3) como se recoge en la bibliografía [56]. Los componentes de tipo 5, fabricados mezclando el mismo porcentaje de los cuatro polvos de partida, presenta una menor densificación que el material 3 pero superior al material 1, alcanzando una densificación del 92%.

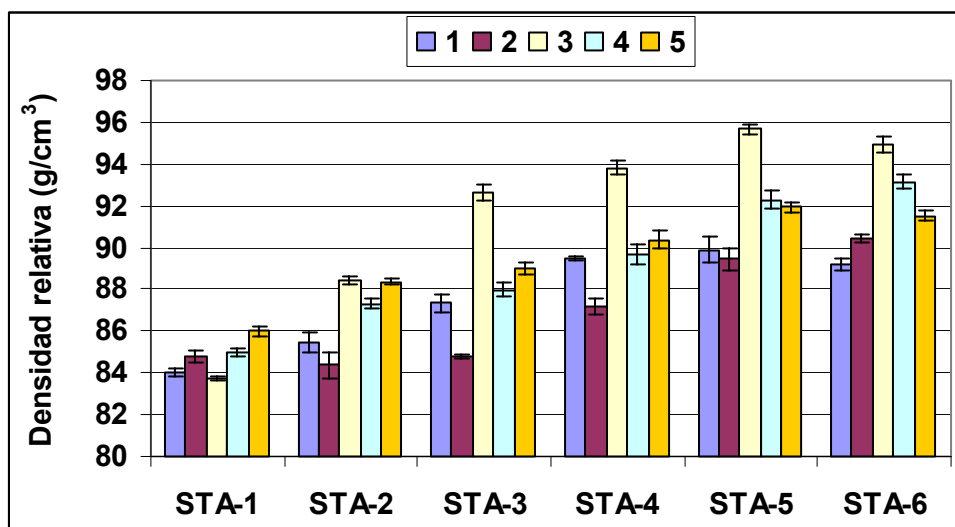


Figura 5.5.9. Densificación alcanzada por los distintos componentes de Inconel 718 sinterizados utilizando los ciclos térmicos STA-1 a STA-6.

La Figura 5.5.10 muestra la densificación de los componentes de Inconel 718 sinterizados utilizando los ciclos térmicos STV. Comparando los resultados obtenidos, se aprecia que el contenido en carbono, el cual difiere dependiendo del ciclo térmico realizado, no parece afectar el grado de densificación alcanzado. Por el contrario, un aumento demasiado prolongado de la duración del ciclo térmico sí que parece presentar algún tipo de influencia sobre el proceso de sinterización. Esto podría deberse al contenido de oxígeno absorbido por los materiales el cual ha sido mostrado anteriormente en la Figura 5.5.7. Al aumentar el tiempo de permanencia a temperaturas elevadas, el material absorbe una mayor cantidad de oxígeno sobre su superficie. Como se ha comentado anteriormente, estos óxidos son muy estables y recubren las partículas de polvo y actúan impidiendo o dificultando el proceso de sinterización. Este hecho se puede comprobar comparando las densificaciones obtenidas a través de los ciclos térmicos STA y STV. En todos los casos, los materiales cuya eliminación del sistema ligante se realizó en vacío presentan densificaciones superiores a los materiales en los que este proceso se

llevó a cabo en aire. La absorción de oxígeno sobre la superficie es, por tanto, un factor a tener en cuenta ya que influye en el proceso de sinterización del material.

Volviendo a la Figura 5.5.10, es importante señalar que en este caso las densificaciones alcanzadas por los materiales 3, 4 y 5 son muy parecidas existiendo diferencias de menos del 1%. De este modo, queda patente que mediante el uso de distribuciones de tamaño de partícula bimodales (material 4) y anchas (material 5) se puede conseguir niveles de sinterización elevados a pesar de la menor sinterabilidad que presentan los polvos de tamaño grueso [57,58]. Por el contrario, los materiales 1 y 2 presentan una densificación más pobre en comparación con el resto. La presencia de fase Laves en el polvo Inco2 provoca que el proceso de sinterización de estos materiales se vea perjudicado. Como se ha comentado anteriormente, los materiales 1 y 2 obtenidos mediante los ciclos de sinterización STV presentaban zonas con un cierto grado de fusión que no se podían apreciar en el resto de materiales. Esto hace pensar que los niveles de densificación alcanzados no se deben considerar cuantitativamente porque podrían verse modificados con la utilización de otro polvo con las mismas características de partícula pero que no contuviera dicha fase perjudicial.

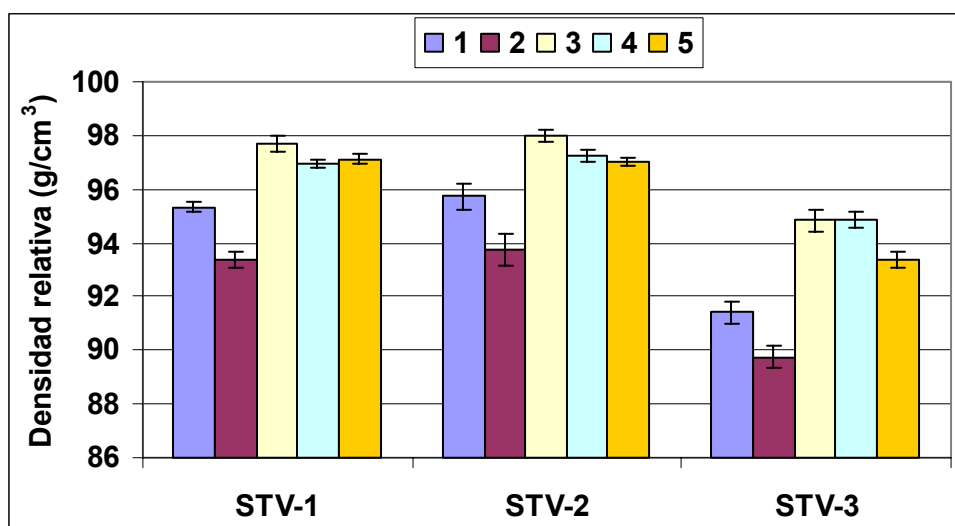


Figura 5.5.10. Densificación alcanzada por los distintos componentes de Inconel 718 sinterizados utilizando los ciclos térmicos STV-1 a STV-3.

En la Figura 5.5.11 se presentan los grados de densificación alcanzados por los distintos componentes de superaleación después de ser sometidos a los ciclos de sinterización denominados STR. En este caso, los materiales 1 y 2 no presentaron problemas de fusión u oxidación parcial. Los contenidos bajos de carbono y moderados de oxígeno alcanzados llevando a cabo el proceso de eliminación térmica del ligante en atmósfera de argón, permiten que el proceso de sinterización del material transcurra con normalidad a pesar de la existencia de fase Laves en el polvo Inco2.

Si se comparan los distintos ciclos entre sí, se puede observar que la densificación aumenta con la temperatura y el aumento de la duración de la meseta de sinterización hasta alcanzar su máximo valor para una temperatura de 1280°C y una meseta de 6 horas. El proceso realizado a 1300°C (ciclo STR-4) muestra una disminución de la densificación de los materiales debido a que los materiales se han sobresinterizado. Este hecho se pudo observar al comprobar que la forma de los componentes había comenzado a distorsionarse y algunos de los materiales se había pegado levemente al sustrato sobre el cual se había realizado el proceso de sinterización.

Todos los materiales presentan un grado de sinterización muy parecido con independencia del tamaño medio de partícula utilizado alcanzándose valores de densificación entre el 96,2% y el 97,6%. La comparación entre los materiales 1 y 3 establece que el uso del polvo Inco2 (16-45 μm) en lugar del Inco1 (< 25 μm) provoca una reducción de la densificación de menos del 1%. Lo mismo sucede comparando las distribuciones de polvo bimodales (materiales 2 y 4) con las monomodales (materiales 1 y 3). El incremento del tamaño de partícula en ambos casos lleva asociado una reducción de la densificación de menos del 1%. En cuanto a los componentes de tipo 5, se puede comprobar que es posible alcanzar un alto grado de densificación utilizando distribuciones de tamaño de partícula anchas como demuestran los valores de densificación obtenidos para el material 5. Normalmente, el uso de un polvo con un mayor tamaño de partícula provoca una reducción de la densificación debido a su menor sinterabilidad [55]. A pesar de ello, muchos autores han logrado alcanzar densificaciones superiores al 95% mezclando polvos finos y gruesos en distintas proporciones [59,60].

La diferente carga sólida inicial con la que se han fabricado los distintos “feedstocks” tampoco parece presentar ninguna influencia sobre el grado de sinterización alcanzado, como ha sido previamente observado por el grupo de investigación de Suri [61].

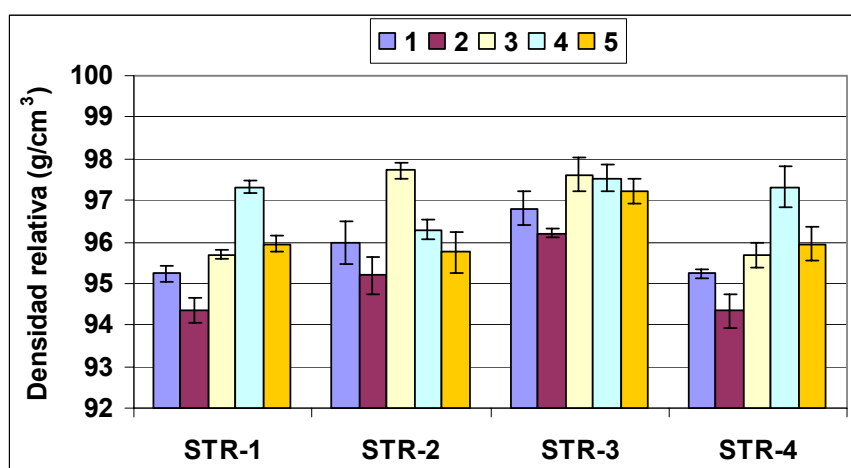


Figura 5.5.11. Densidad relativa alcanzada por los distintos componentes de Inconel 718 sinterizados utilizando los ciclos térmicos STR-1 a STR-4.

En la Figura 5.5.12 se comparan los distintos ciclos de sinterización empleados mostrando aquellos de cada tipo que han conducido a una densificación más elevada del material. Como se aprecia en la figura, los ciclos STV y STR presentan valores muy parecidos para todos los materiales con excepción de los de tipo 1 y 2 cuya densificación mejora realizando el proceso de eliminación en atmósfera de argón (ciclos STR). Los ciclos STA conducen por su parte a una menor densificación de todos los materiales ya que, como se ha comentado anteriormente, el contenido de oxígeno absorbido durante el proceso de eliminación del ligante provoca la aparición de óxidos sobre la superficie de las partículas de polvo que dificultan el proceso de sinterización.

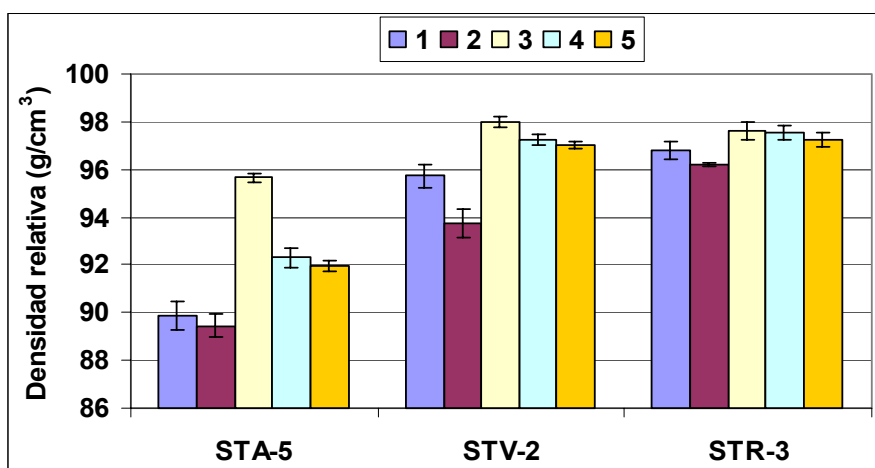


Figura 5.5.12. Comparación entre las máximas densificaciones alcanzadas con cada tipo de ciclo térmico de sinterización (STA-5, STV-2 Y STR-3).

5.5.2.4 CONTRACCIÓN Y CONTROL DIMENSIONAL

Las Figuras 5.5.13, 5.5.14 y 5.5.15 muestran las contracciones en la longitud, ancho y espesor (%) experimentadas por los componentes durante los ciclos de sinterización STA. La contracción aumenta con el incremento de la temperatura de sinterización debido a que se alcanza un grado de densificación más elevado. Además, la contracción depende en gran medida de la carga de polvo utilizada en la fabricación de los distintos tipos de “feedstock”. De este modo, las mezclas de polvo con una mayor capacidad de empaquetamiento permiten aumentar la carga sólida que contienen los componentes moldeados lo que conduce a una disminución considerable de la contracción durante el proceso de sinterización [62]. Este hecho se puede comprobar con el paulatino descenso de la contracción que experimentan los materiales 1 a 5. Dichos componentes se fabricaron con contenidos de polvo en volumen del 63%, 65%, 68%, 73% y 75%, respectivamente. Un aumento de la carga sólida del 63% al 75% (materiales 1 y 5) provoca una disminución de la contracción superior al 6% en las tres dimensiones analizadas.

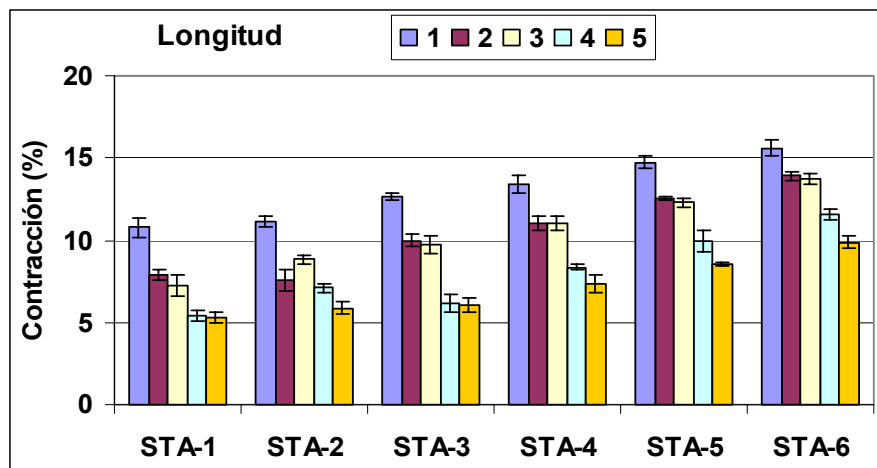


Figura 5.5.13. Contracciones en la longitud (%) experimentadas por los componentes de Inconel 718 durante los ciclos de sinterización STA.

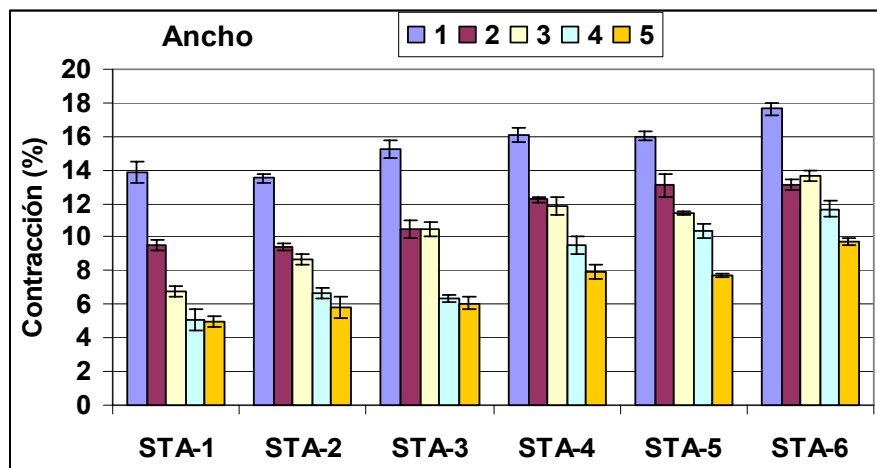


Figura 5.5.14. Contracciones en la anchura (%) experimentadas por los componentes de Inconel 718 durante los ciclos de sinterización STA.

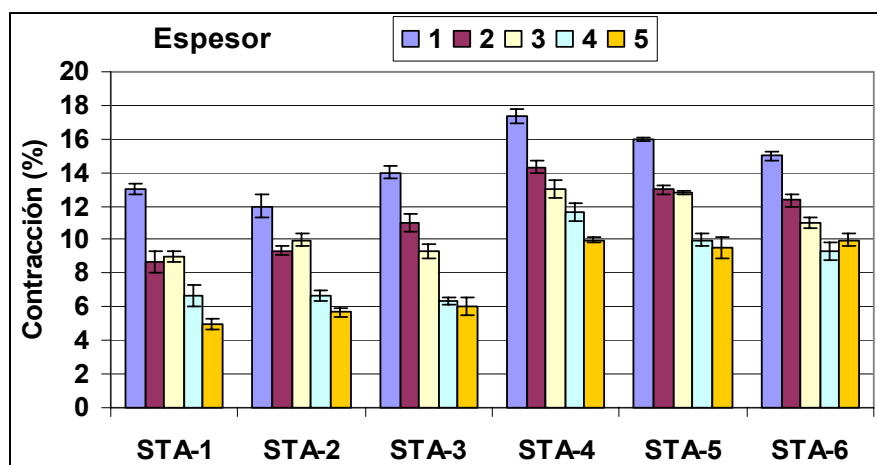


Figura 5.5.15. Contracciones en el espesor (%) experimentadas por los componentes de Inconel 718 durante los ciclos de sinterización STA.

Las Figuras 5.5.16, 5.5.17 y 5.5.18 muestran las contracciones (%) experimentadas por los componentes de superaleación durante los ciclos de sinterización STR en la longitud, ancho y espesor, respectivamente.

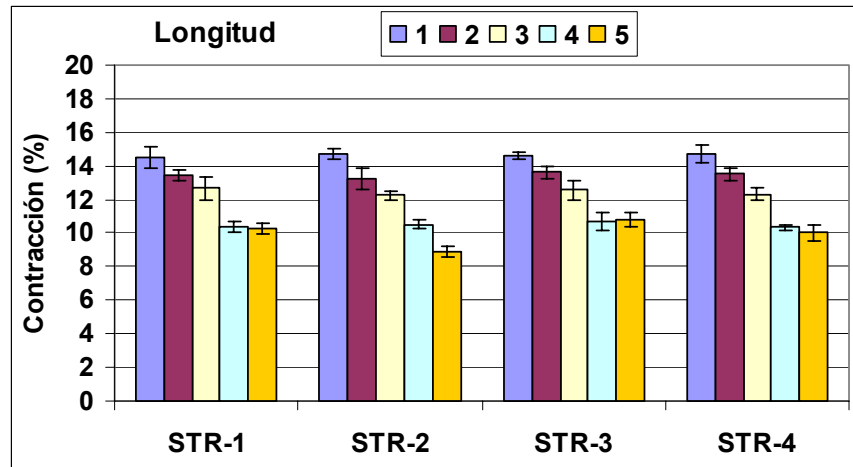


Figura 5.5.16. Contracciones en la longitud (%) experimentadas por los componentes de Inconel 718 durante los ciclos de sinterización STR.

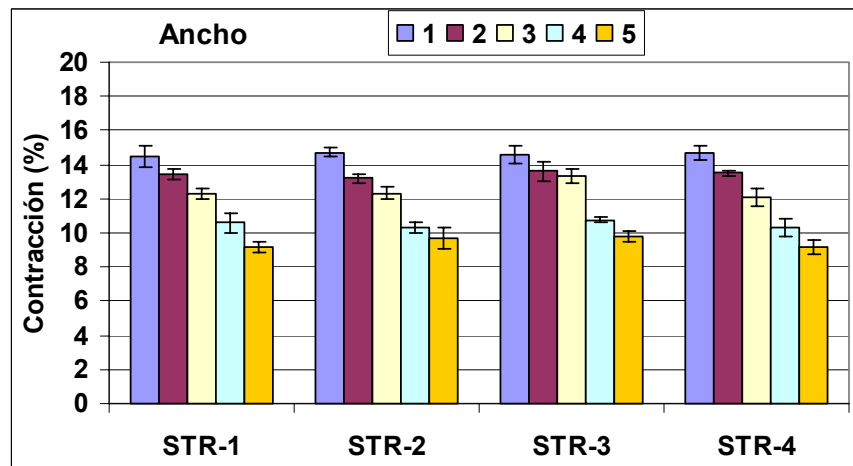


Figura 5.5.17. Contracciones en la anchura (%) experimentadas por los componentes de Inconel 718 durante los ciclos de sinterización STR.

Los valores de contracción obtenidos muestran una tendencia similar a los resultados expuestos anteriormente para los ciclos de sinterización denominados STA. Como puede observarse, la contracción disminuye considerablemente al aumentar el contenido de polvo en los componentes. El uso de mezclas de polvo con una elevada capacidad de empaquetamiento permite por tanto reducir los niveles de contracción experimentados por los componentes durante la sinterización. Este hecho conduce a un mejor control dimensional de los componentes a través del proceso PIM y puede ser una ventaja en la fabricación de componentes que presenten tolerancias dimensionales muy estrechas.

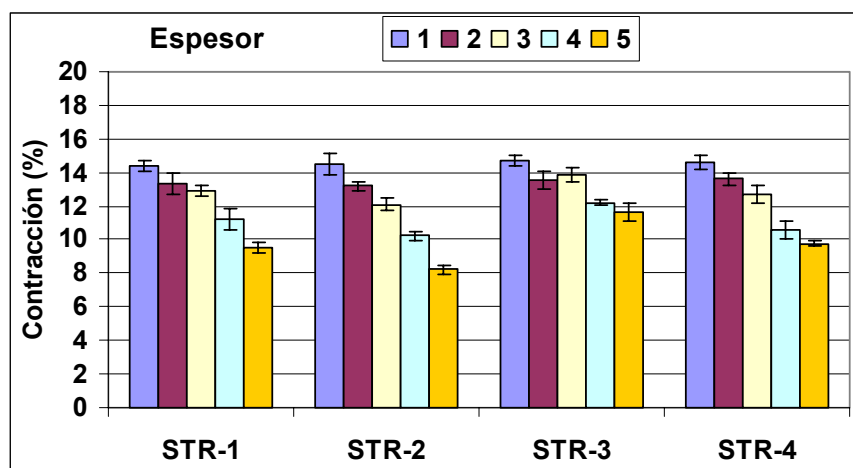


Figura 5.5.18. Contracciones en el espesor (%) experimentadas por los componentes de Inconel 718 durante los ciclos de sinterización STR.

5.5.2.5 POROSIDAD

La Figura 5.5.19 muestra imágenes de la porosidad de los cinco materiales fabricados mediante el ciclo de sinterización STR-2 en el cual el proceso de eliminación del ligante se realizó en atmósfera de argón. La observación mediante microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersados de la sección transversal de los componentes sinterizados revela con una gran claridad la porosidad interna de los materiales. Como puede apreciarse, el material 3 presenta una porosidad más fina y homogénea que el resto debido a que fue fabricado a partir del polvo de menor tamaño de partícula (100% Inco1) que conduce a una densificación más elevada (Figura 5.5.11).

Los componentes de tipo 1 (100% Inco2) muestran una porosidad más gruesa en comparación con los de tipo 3. Se ha podido comprobar que la porosidad del material 1 no está distribuida de manera homogénea a lo largo de la sección transversal. La zona de los componentes que se encuentra en contacto con el sustrato (mitad inferior) durante las etapas de degradación térmica del sistema ligante y de sinterización presenta un tamaño de poro considerablemente mayor. Este hecho se debe a que la mitad inferior del material según nos desplazamos hacia la cara del componente que está apoyada sobre el sustrato tiene una mayor dificultad para eliminar el sistema ligante porque no se encuentra en contacto directo con la atmósfera del horno. Esto provoca que el contenido de carbono residual no sea homogéneo a lo largo de la sección transversal siendo más elevado a medida que nos desplazamos hacia la cara del componente que estuvo en contacto con el sustrato. Se ha observado que, debido a la presencia de fase Laves en el polvo Inco2, el proceso de sinterización del material 1 es más sensible al contenido de carbono residual de modo que este elemento conduce a un engrosamiento de la porosidad.

Como se puede observar, el uso de distribuciones de tamaño de partícula bimodales (materiales 2 y 4) provoca la aparición de poros de un mayor tamaño en comparación con

la utilización de los polvos finos de manera individual (materiales 1 y 3). A su vez, el material 5, fabricado mezclando la misma proporción de los cuatro polvos de partida (distribución de tamaños de partícula muy ancha), presenta una porosidad muy parecida a la del material 4 no observándose apenas diferencia entre ambos. Estos resultados se encuentran en concordancia con los valores de densificación obtenidos tras el proceso de sinterización, los cuales se han mostrado anteriormente en la Figura 5.5.11

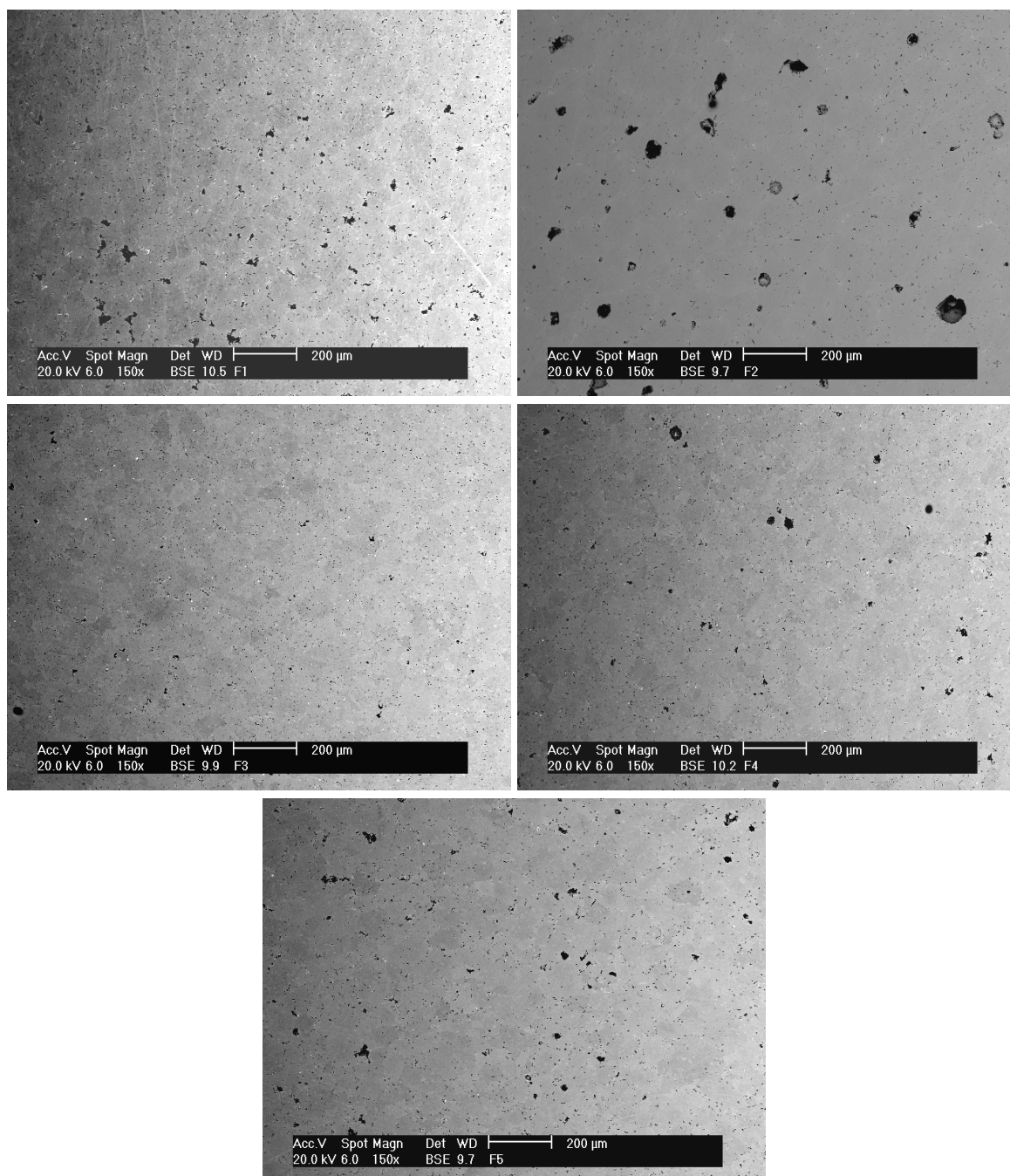


Figura 5.5.19. Imágenes obtenidas por MEB utilizando electrones retrodispersados de la porosidad de los distintos materiales fabricados mediante el ciclo de sinterización STR-2. Arriba izquierda: 1, arriba derecha: 2, centro izquierda: 3, centro derecha: 4, abajo: 5.

5.5.2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

En este apartado se intenta realizar una pequeña caracterización mecánica de los materiales sinterizados a través de la realización de ensayos de dureza y flexión en tres puntos. En el caso de los componentes fabricados a partir de los “feedstocks” de bronce, los resultados obtenidos se muestran al final del capítulo en los artículos titulados “*Optimization of Metal Injection Moulding of Bronze Powders with Irregular Shape*” y “*Fabrication of Bronze Components by Metal Injection Moulding Using Powders with Different Particle Characteristics*”, (Anexos III y IV, respectivamente).

Los materiales sinterizados de Inconel 718 sólo se han caracterizado mecánicamente midiendo su dureza. La Figura 5.5.20 muestra los valores de dureza Vickers 30 (HV30) de los componentes de Inconel 718 obtenidos mediante los ciclos térmicos de sinterización STA-5, STV-2 y STR-3. Estos ciclos de sinterización son los que conducen a una mayor densificación de los componentes en las distintas condiciones estudiadas. Por ello, cabe esperar que los materiales obtenidos de este modo presenten los valores de dureza más altos. Como se muestra en la figura, los valores de dureza calculados varían dependiendo del ciclo de sinterización realizado y del tipo de material estudiado del mismo modo que lo hacen los valores de densificación mostrados anteriormente en la Figura 5.5.12.

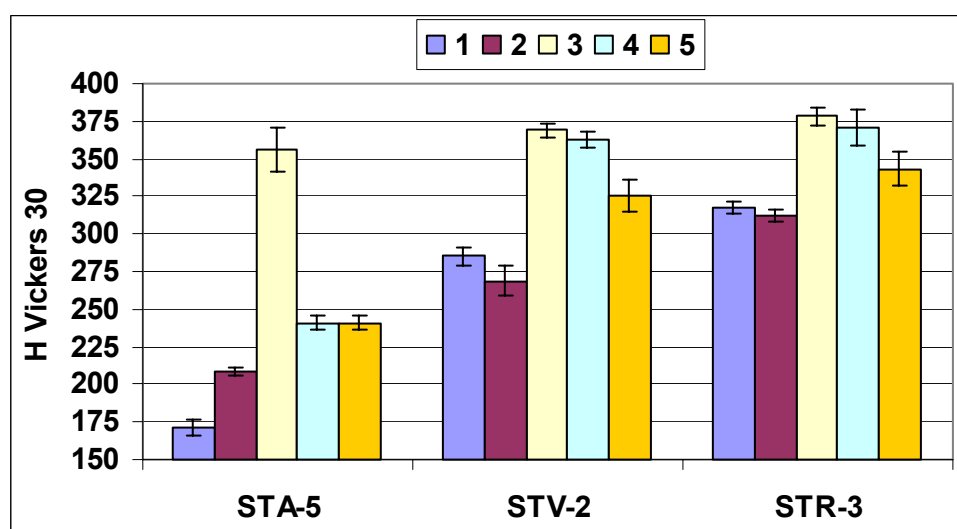


Figura 5.5.20. Valores de dureza Vickers 30 de los componentes obtenidos mediante los ciclos térmicos de sinterización STA-5, STV-2 y STR-3.

El proceso de degradación del ligante en aire, que da lugar a las densificaciones más bajas de los materiales, conduce a los menores valores de dureza. Los ciclos de sinterización STV y STR muestran valores de dureza similares para los componentes 3, 4 y 5 mientras que, en el caso de los materiales 1 y 2, el proceso de degradación del sistema ligante en vacío (STV) provoca una reducción de la dureza del mismo modo que ocurría con la densidad de estos componentes. Parece ser que la existencia de fase

Laves en el polvo Inco2, condiciona del mismo modo las propiedades mecánicas de estos materiales cuando presentan un mayor contenido en carbono. Al realizar el proceso de degradación del ligante en argón (ciclos STR) se consigue un aumento de dureza en los materiales 1 y 2 pero ésta sigue siendo baja en comparación con la del resto de materiales.

Los materiales 3, 4 y 5 alcanzan los valores de dureza más elevados (350-375 HV30) existiendo entre los tipos 3 y 5 tan solo 25 HV30 de diferencia. Esta variación de dureza se puede explicar por las pequeñas variaciones en la densificación de los componentes así como por el tamaño de poro más fino presente en el material 3. No se han encontrado en la bibliografía los valores típicos de dureza del Inconel 718 obtenido por PIM en estado sinterizado. Los valores de dureza que recoge la bibliografía corresponden al material endurecido mediante el tratamiento térmico de precipitación especificado para este material [63]. Johnson et al. [64] han obtenido componentes de Inconel 718 con una densificación del 98.8% sinterizando en vacío a una temperatura de 1260°C durante dos horas, los cuales presentan un valor de dureza de 33 HRC. Este valor es bastante alto teniendo en cuenta que el material de forja presenta, después de ser sometido al tratamiento térmico de precipitación, un valor de dureza de 36 HRC. Por su parte, Thomas et al. [65] realizando un estudio sobre la influencia de la temperatura y el tiempo de envejecimiento sobre el Inconel 718, obtuvieron un valor de dureza máximo de 414 HV30 cuando se sometió al material a un tratamiento térmico de precipitación a una temperatura de 800°C durante 3 horas. Este valor parece bajo en comparación con el obtenido por Jonson et al. pero está más en consonancia con lo observado en nuestro estudio.

5.5.3 CONCLUSIONES PARCIALES ACERCA DE LA SINTERIZACIÓN

El estudio del proceso de sinterización de los materiales de bronce fabricados mediante PIM sugiere que la utilización de polvos de morfología irregular es una vía factible para la reducción de costes de producción en esta tecnología, ya que el polvo atomizado en agua supone tan solo un 20% del valor del polvo atomizado en gas.

Las temperaturas óptimas de sinterización variaron dentro del intervalo de temperaturas entre 810°C y 870°C dependiendo del tipo de polvo utilizado para fabricar los distintos “feedstocks”. A medida que el tamaño medio de partícula del polvo aumenta, la temperatura de sinterización óptima para conseguir la máxima densificación se hace más elevada [66]. De este modo, el polvo de bronce OSP, con un tamaño de partícula más fino, mostró una densificación más acelerada que el resto seguido de los polvos W50 y W100, respectivamente. Los componentes de tipo A presentaron la máxima densificación, alcanzando un 96% mientras que los de tipo G, fabricados únicamente a partir del polvo grueso W100, alcanzaron un 92%. El resto de materiales presentaron densificaciones entre ambos valores destacando las mezclas B y E, fabricadas mezclando un 67% de polvo OSP y un 33% de polvo W50 y W100 respectivamente, cuya

densificación fue del 95%. Los componentes de tipo D, fabricados utilizando únicamente el polvo irregular fino (W50), presentaron una densificación máxima del 92%. Este tipo de polvo, debido a su morfología irregular y gran superficie de partícula, presentó los niveles de carbono residual procedente de la etapa de eliminación del ligante más elevados. El carbono posee una escasa solubilidad en el cobre y en el estaño por lo que se sitúa sobre la superficie de las partículas dificultando el proceso de sinterización del material. Este hecho puede explicar la menor densificación de los componentes de tipo D en comparación con el resto.

Los componentes fabricados con las mezclas de polvo que poseen una mejor capacidad de empaquetamiento presentan una carga sólida más elevada, lo que se traduce en una menor contracción durante la sinterización y un mejor control dimensional. De este modo, las mezclas fabricadas mezclando polvos de diferente tamaño presentaban un empaquetamiento más eficiente, permitiendo un mejor control dimensional de las piezas que con la utilización de los polvos de partida por separado.

La porosidad de las piezas siguió una tendencia opuesta a la densificación. Los materiales con un tamaño medio de partícula mayor tuvieron que ser sinterizados a temperaturas más elevadas para reducir sus niveles de porosidad y aumentar su densificación.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los componentes de bronce sinterizados se ha observado que varían notablemente con la temperatura de sinterización utilizada y el grado de densificación alcanzado. El componente de tipo A fue el que presentó una mayor dureza (84 HB) a una temperatura de sinterización de 810°C. Los materiales B y E, fabricados con un 67% de polvo OSP, presentaron durezas muy parecidas y superiores a las del resto de materiales. A parte de la mayor densificación alcanzada por estos componentes, el pequeño contenido de fósforo que aparece en la composición del polvo OSP, el cual se utiliza como desoxidante durante el proceso de atomización del polvo, tiene un efecto endurecedor que podría explicar la mayor dureza de estos materiales. Los componentes fabricados a partir de los polvos W50 y W100 presentan valores de dureza inferiores, aunque en todos los casos se alcanzaron valores superiores a 63 HB.

La resistencia a la flexión de los componentes de bronce presentó una tendencia similar a los valores de dureza obtenidos, estando muy influenciada por el grado de densificación alcanzado por los distintos materiales. Una vez más, los componentes A, B y E alcanzaron los valores más elevados, en torno a los 500 MPa. El material G, fabricado a partir del polvo irregular grueso presentó el valor de resistencia más bajo alcanzando tan solo los 375 MPa. Se ha podido comprobar que un aumento del contenido de polvo más grueso provoca la existencia de poros de mayor tamaño en la microestructura del material que actúan como pequeñas grietas reduciendo su resistencia mecánica. Por el

contrario, los polvos de tamaño más fino provocan un aumento de la resistencia a la flexión.

El trabajo realizado con los polvos de Inconel 718 ha ofrecido en muchos aspectos resultados parecidos a los obtenidos con los polvos de bronce, aunque su composición química más compleja se traduce en una mayor dificultad para llevar a cabo el proceso de sinterización. Por ello, es necesario realizar un mayor control composicional ya que algunos elementos como el oxígeno absorbido durante los tratamientos térmicos o el carbono procedente de la eliminación del ligante pueden provocar alteraciones durante el proceso de sinterización. Además, los niveles admisibles de ambos elementos en el Inconel 718 para utilizarlo en aplicaciones aeroespaciales son bastante bajos por lo que hay que realizar un exhaustivo control de los mismos a través de las distintas etapas. Otro factor que modifica el comportamiento de este material durante la sinterización es la existencia de fase Laves. Esta fase es perjudicial y puede provocar fenómenos de fusión incipiente en el material a temperaturas por debajo de su punto de fusión, dando como resultado alteraciones de la forma y de la densificación de los componentes.

Los materiales fabricados que presentaron valores de densificación más elevados fueron los sometidos a un proceso de eliminación del sistema ligante en atmósfera de argón seguida de sinterización en vacío (ciclos STR), alcanzando cerca de un 98% de densificación en los materiales 3, 4 y 5. La fase Laves existente en el polvo Inco2 tuvo una influencia menor cuando se sinterizaron los materiales en estas condiciones aunque provocó una reducción considerable de la densificación cuando los contenidos en oxígeno y carbono presente en los componentes eran más elevados (ciclos STA y STV). Según los resultados obtenidos para este material, el contenido de polvo con el que se han fabricado los componentes y el tamaño medio de partícula no parecen presentar una gran influencia sobre el proceso de sinterización, obteniéndose densificaciones parecidas.

Al igual que en el caso del bronce, las mezclas de polvos con una mayor capacidad de empaquetamiento permiten incrementar la carga sólida de los componentes. Esto conduce a una menor contracción durante la sinterización y, por tanto, a un mejor control dimensional de los componentes.

Los valores de dureza medidos en los componentes de Inconel 718 variaron dependiendo de los ciclos térmicos de eliminación y sinterización utilizados y en último término de la densificación alcanzada por el material de manera análoga a lo que ocurría con los materiales de bronce. La fase Laves existente en el polvo Inco2 reduce la dureza de los componentes 1 y 2 fabricados a partir de dicho polvo. Los componentes 3, 4 y 5 fabricados mediante los ciclos de sinterización STV y STR mostraron valores muy parecidos entre 350 y 375 HV30.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.M. German, "The importance of particle characteristics in powder injection molding", *Reviews in Particulate Materials*, vol. 1, pp. 109-160, 1993.
- [2] R.M. German, "Injection Molding of Metals and Ceramics", *Metal Powder Industries Federation*, 1997.
- [3] K.C. Hsu, C.C. Lin, G.M. Lo, "The effect of wax composition on the injection molding of carbonyl iron powder with LDPE", *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 35 (2), pp. 181-187, 1996.
- [4] I. Krupa, A.S. Luyt, "Thermal and mechanical properties of extruded LLDPE/wax blends", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, pp. 157-161, 2001.
- [5] L.A. Utacki, "Polymer blends handbook, vol. 1", *Editorial L.A. Utacki*, Capítulo 3, 2002.
- [6] S. Niederhauser, "Effect of Stearic Acid addition on rheology of metal powder/polymer blends", *Thesis for the Master of Science Degree, Chalmers University of Technology*, 2000.
- [7] K. Lindqvist, E. Carlström, M. Persson, R. Carlsson, "Organic Silanes and titanates as Processing Additives for Injection Molding of Ceramics", *Journal American Ceramic Society*, vol. 72 (1), pp. 99-103, 1989.
- [8] S.H. Morrell, "A review of the effects of surface treatments on polymer-filler interactions", *Plastics and Rubber Processing and Applications*, vol. 1, pp. 179-186, 1981.
- [9] Agote I., Odriozola A., Gutiérrez M., Soares J., "Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 2843-2853, 2001.
- [10] G. Herranz Sánchez-Cosgalla, "Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basadas en polietileno de alta densidad para el procesado de aceros rápidos tipo M2 mediante moldeo por inyección de metales", *Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés*, 2004.
- [11] E. Rodríguez Senín, "Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables", *Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés*, 2007.
- [12] R.M. German, "Homogeneity effects on feedstock viscosity in powder injection molding", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77 (7), pp. 283-285, 1994.
- [13] R. Raman, W. Slike, R.M. German, "Homogeneity of Mixed Feedstock in Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation*, vol. 5, pp. 1-16, 1993.

- [14] R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding", *Materials Letters*, vol. 46, pp. 109-114, 2000.
- [15] L.V. Dihoru, L.N. Smith, R.M. German, "Experimental analysis and neural network modelling of the rheological behaviour of powder injection moulding feedstocks formed with bimodal powder mixtures", *Powder Metallurgy*, vol. 43 (1), pp. 31-36, 2000.
- [16] J.M. Contreras, A. Jiménez-Morales y J.M. Torralba, "Improvement of rheological properties of Inconel 718 MIM feedstock using tailored particle size distributions", *Powder Metallurgy*, vol. 51 (2), pp. 103-106, 2008.
- [17] F. Rossetti, G. Ranalli, C. Faccenna, "Rheological properties of paraffin as an analogue material for viscous crystal deformation", *Journal of Structural Geology*, vol. 21, pp. 413-417, 1999.
- [18] F. Allaire, B. Marple, "Injection molding of submicrometer zirconia: blend formulation and rheology", *Ceramics International*, vol. 20, pp. 319-325, 1994.
- [19] H. Miura, T. Baba, S. Andou, "Optimization of the molding conditions for metal injection molding", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 41, pp. 240-243, 1994.
- [20] L. A. Utracki, M.R. Kamal, "Polymer Blends Forming", *Polymer Blends Handbook*, Edited by L. A. Utracki, 2003.
- [21] J. Weng-Cheng, J. Wei, W. Rong-Yuan, "Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1301-1310, 2000.
- [22] C. Karatas, A. Sozen, E. Arcaklioglu, "Investigation of mouldability for feedstocks used powder injection moulding", *Materials and Design*, vol. 29 (9), pp. 1713-1724, 2008.
- [23] R. Zauner, D. Heaney, J. Piemme, C. Binet, R.M. German, "The effect of powder type and powder size on dimensional variability in PIM", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Metal Powder Industries Federation*, Princeton, NJ, vol. 10, pp. 191-198, 2002.
- [24] R. Zauner, D. Heaney, J. Piemme, C. Binet, R.M. German, "The effect of powder loading on dimensional variability in PIM", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Metal Powder Industries Federation*, Princeton, NJ, vol. 10, pp. 315-320, 2002.
- [25] R.M. German, C.M. Kipphut, "Powder selection for shape retention in powder injection molding", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 27 (2), pp. 117-124, 1991.
- [26] R-Y. Wu, W-C. J. Wei, "Torque evolution and effects on alumina feedstock prepared by various kneading sequences", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 67-75, 2000.

- [27] K.S. Hwang, H.K. Lin, S.C. Lee, "Thermal; solvent; and vacuum debinding mechanisms of PIM compacts", *Materials Manufacturing Processes*, vol. 12 (4), pp. 593-608, 1997.
- [28] S.C. Hu, K.S. Hwang, "Length Change and Deformation of Powder Injection-Molded Compacts during Solvent Debinding", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31A, pp. 1473-1478, 2000.
- [29] T.S. Shivashankar, R.M. German, "Effective length scale for predicting solvent-debinding times of components produced by powder injection molding", *Journal of American Ceramic Society*, vol. 82 (5), pp. 1146-1152, 1999.
- [30] K.S. Hwang, Y.M. Hsieh, "Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27A, pp. 245-253, 1996.
- [31] R.M. German, "Theory of thermal debinding", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 23 (4), pp 237-245, 1987.
- [32] E.J. Westcot, C. Binet, R.M. German, "In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of powder injection moulded components", *Powder Metallurgy*, vol. 46 (1), pp.61-67, 2003.
- [33] H.K. Lin, K.S. Hwang, "In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding", *Acta Materialia*, vol. 46 (12), pp. 4303-4309, 1998.
- [34] A. Thom. "Metal injection moulding of nickel base superalloys for high temperature applications", *Proceedings of the 2004 European Conference on Powder Metallurgy EuroPM2004*, pp. 493-496, 2004.
- [35] G. Appa Rao, M. Srinivas, D.S. Sarma, "Effect of oxygen content of powder on microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718", *Materials Science and Engineering*, vol. A 435-436, pp. 84-99, 2006.
- [36] Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie, "Superalloys: A Technical Guide", *ASM International*, 2002.
- [37] G. Appa Rao, M. Kumar, M. Srinivas, D.S. Sarma, "Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718", *Materials Science and Engineering*, vol. A 355, pp. 114-125, 2003.
- [38] SAE International, Aerospace Material Specification, AMS5662J, 1997.
- [39] J.R. Davis, "ASM Speciality Handbook: Heat-Resistant Materials" *Edited by J.R. Davis*, 1997.
- [40] C.W. Finn, "Vacuum binder removal and collection", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol 27 (2), pp. 127-132, 1991.

- [41] Yimin Li, Shaojun Liu, Xuanhui Qu. "Thermal debinding processing of 316L stainless steel powder injection molding compacts", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 6487, pp.1-5, 2003.
- [42] T. A. Utigard, G. Plascencia, T. Marín, A. E. M. Warner, J. Liu, A. Vahed, M. Muinonen, "Hydrogen Reduction of Industrial Nickel Oxides", *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 44 (3), pp. 421-427, 2005.
- [43] Página web que permite realizar cálculos del Diagrama de Ellingham para distintos elementos y reacciones, *Pag. web: www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham_tool_p1.php*.
- [44] C.F. Miller, G.W. Simmons, R.P. Wei, "Evidence for internal oxidation during oxygen enhanced crack growth in P/M Ni-based superalloys", *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 103-108, 2003.
- [45] A. Bose, J.J. Valencia, J. Spirko, R. Schmees, "Powder injection molding of Inconel 718 alloy", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 3, pp. 18-99, 1997.
- [46] J.J. Valencia, "Sintering effect on the microstructure and mechanical properties of alloy 718 processed by Powder Injection Moulding", *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, pp. 753-762, 1997.
- [47] J.J. Valencia, T. McCabe, K. Hens, J.O. Hansen, A. Bose, "Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 625 and 718 Alloys Processed by Powder Injection Molding", *Conference on Superalloys 718, 625, 706, and Various Derivatives*, vol. 26-29, pp. 935-945, 1994.
- [48] K.F. Hens, J.A. Grohowski, R.M. German, J.J. Valencia, T. McCabe, "Processing of superalloys by powder injection moulding", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 4, pp.137-149, 1994.
- [49] K.F. Hens, "Advanced Processing of Advanced Materials via Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 5, pp. 153-164, 1993.
- [50] P.A. Davies, G.R. Dunstan, "Aerospace adds lustre to appeal of master alloy MIM feedstocks", *Metal Powder Report*, pp. 14-19, November 2004.
- [51] L. Shaojun, H. Baiyun, Q. Xuanhui, "Thermal debinding mechanism of metal injection molding compacts in vacuum", *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, vol. 9 (2), pp. 338-341, 1999.
- [52] A. Strondl, R. Fischer, "Investigations of MX and γ'/γ precipitates in the nickel based superalloy 718 produced by electron beam melting", *Material Science and Engineering A*, vol. 480, pp. 138-147, 2008.

- [53] G.H.K. Bouse, "Applications of a modified phase diagram to the production of cast alloy 718 components", *Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Edited by E. Loria, pp. 69-77, 1989.
- [54] M.J. Cieslak, et. al., "The solidification metallurgy of Alloy 718 and other Nb-containing superalloys", *Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Edited by E. Loria, pp. 59-68, 1989.
- [55] R.M. German, "The Prediction of Packing and Sintering Density for Bimodal Powder Mixtures", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 3, pp. 1-15, 1992.
- [56] R.M. German, "Manipulation of strength during sintering as a basis for obtaining rapid densification without distortion", *Materials Transactions*, vol. 42, 7, pp. 1400-1410, 2001.
- [57] R.M. German, M. Bulger, "A model for densification by sintering of bimodal particle size distributions", *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 28, 3, pp. 301-311, 1992.
- [58] R.M. German, "Sintering densification for powder mixtures of varying distribution widths", *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 40 (9), pp. 2085-2089, 1992.
- [59] S. Guo-Jiun, H. Kuen-Hyang, "High Density Powder Injection Molding Compacts Prepared from a Feedstock Containing Coarse Powders", *Materials Transactions*, vol. 45 (10), pp.2999-3004, 2004.
- [60] J. Dong-Won, K. Kwang-Duk, S. Jang-Hyun, "Metal injection molding of mixed powder with coarse and fine iron powder", *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, vol. 30 (12), pp.1467-1475, 1992.
- [61] P. Suri, R.P. Koseski, R.M. German. "Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering", *Materials Science and Engineering A*, vol. 402, pp. 341-348, 2005.
- [62] R.M. German, "Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures", *Metallurgical Transactions A- Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 23 (5), pp. 1455-1465, 1992.
- [63] G. Appa Rao, M. Srinivas, D.S. Sarma, "Influence of modified processing on structure and properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718", *Materials Science and Engineering*, vol. A 418, pp. 282-291, 2006.
- [64] J.L. Johnson, L.King Tan, P. Suri, R.M. German, "Mechanical properties and corrosion resistance of MIM Ni-based superalloys", *Proceedings of PM2Tec 2004*, Chicago, pp. 89-101, 2004.
- [65] A. Thomas, M. El-Wahabi, J.M. Cabrera, J.M. Prado, "High temperature deformation of Inconel 718", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 177, pp. 469-472, 2006.

[66] R.M. German, "The Prediction of Packing and Sintering Density for Bimodal Powder Mixtures", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 3, pp. 1-15, 1992.

Capítulo 5

Anexos

ANEXO I

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS FOR THE OPTIMAL SOLIDS LOADING CALCULATION IN MIM FEEDSTOCKS FABRICATED FROM POWDERS WITH DIFFERENT PARTICLE CHARACTERISTICS

José M. Contreras¹, Antonia Jiménez-Morales², José M. Torralba³

Universidad Carlos III de Madrid

Materials Science and Engineering Department

Avenida de la Universidad 30, 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

Phone: +34 916249482; Fax: +34 916249430

¹jmcontre@ing.uc3m.es, ²toni@ing.uc3m.es, ³torralba@ing.uc3m.es

Enviado a la revista Powder Metallurgy en septiembre de 2008.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS FOR THE OPTIMAL SOLIDS LOADING CALCULATION IN MIM FEEDSTOCKS FABRICATED FROM POWDERS WITH DIFFERENT PARTICLE CHARACTERISTICS

José M. Contreras¹, Antonia Jiménez-Morales², José M. Torralba³

Universidad Carlos III de Madrid

Materials Science and Engineering Department

Avenida de la Universidad 30, 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

Phone: +34 916249482; Fax: +34 916249430

¹jmcontre@ing.uc3m.es, ²toni@ing.uc3m.es, ³torralba@ing.uc3m.es

ABSTRACT

There are several ways to carry out the optimal solids loading determination in MIM feedstocks. The aim of this work is to study how powder characteristics affect the mixing process and to research about the best methods for determining the optimal solids loading of MIM feedstocks. To achieve this objective, three bronze (90/10) powders and four Inconel 718 powders were used to fabricate powder-binder mixtures with different solids loadings. The different binders were prepared using a mixture of HDPE, paraffin wax and stearic acid (only for Inconel 718). Bronze powders used in this work present different size and particle shape (spherical and irregular morphology) and were mixed in two at a time to investigate the powder characteristics influence on the mixing stage of PIM process. Inconel powders employed have spherical shape and a correlative particle size distribution (<22, 16-45, 45-63 and 65-212 μm). Mixing the superalloy powders in different proportions the influence of particle size distribution on mixing process was investigated taking into account the powder packing. At the end, optimal and critical solids loading were calculated using an experimental method following the torque evolution of powder-binder mixtures. This method was compared with some theoretical ones as the free volume determination (tap-real density relation) and the rheological methods.

INTRODUCTION

Powder injection moulding (PIM) is an alternative process to manufacture P/M parts. It is inspired by the polymer injection process allowing the fabrication of small, complex, near-net-shaped components in a profitable way. PIM process can be divided in four principal stages; feedstock preparation, injection moulding, debinding and sintering. Them all, feedstock preparation has a crucial importance due to the rest of the process depends on the feedstock properties and moulding capacity to give free defects components at the end. This is the reason why, a great number of PIM manufacturers prefer to buy a commercial feedstock even whether it is more expensive than self fabrication, since this usually guarantees less problems during PIM process.

The most important duty in the feedstock preparation stage is to determine the optimal solids loading which with to fabricate feedstock with good properties to be moulded, debounded and sintered. This material is composed by a mixture of a metallic or ceramic powder with a binder system that, at the same time is composed by at least two polymeric ingredients. Due to this, PIM feedstocks are complex materials and to achieve the best composition is sometimes a hard work. The optimal solids loading is affected by the binder system used and the powder characteristics like mean size, particle size distribution and particle shape. In this way, for the same binder system the optimal solids loading changes depending on whether the powder has irregular or spherical shape, fine or coarse size and monomodal, bimodal, wide or narrow particle size distribution.

The optimal solids loading is determined in function of the critical solids loading that is considered the highest amount of powder that a binder system is able to house with all the space between particles filled with binder without voids appearance. German [1] states, as a general rule, solids loading is usually between 2% and 5% in volume lower than critical solids loading. There are several methods for the critical solids loading determination. Experimental methods include the study of torque evolution during mixing process [2], density evolution of the powder-binder mixtures with the solids loading [1] and the oil absorption method [3]. Theoretical methods are the maximum filled volume calculation from the tap density and powder density relation [4] and the rheological models that predict the critical powder volume concentration (CPVC) as Eilers [5], Mooney [6], Chong [7], Maron-Pierce [8] and Janardhana [9] models. From all theoretical models, the one that fits better with experimental data for PIM mixtures, according to reported for some authors [10,11,12], seems to be Janardhana model. Besides all these methods, in this work a new theoretical method to determine optimal solids loading based on activation energy calculation of powder-binder mixtures with different powder content is proposed.

In order to perform this work, torque evolution of different powder-binder mixtures with different solids loading was employed to evaluate the critical and optimal solids loading of bronze and inconel mixtures. At the same time, two theoretical methods were applied based on free volume calculation and the Janardhana rheological model and the obtained results were compared. Finally, the new method proposed in this work based on activation energy calculations was applied to verify that it can be used for the optimal solids loading determination of PIM feedstocks.

EXPERIMENTAL

In this study three different kinds of 90/10 bronze powder and four of Inconel 718 have been used. Table 1 shows some powder characteristics given by the suppliers as production method and particle size and shape.

All Inconel powders were chosen with a spherical particle shape (gas atomized) and correlative particle size distributions. One of them, named Inco3, showed a particle shape and size different of that one expected from the supplier data due probably to a wrong

atomization process during the powder fabrication. The particles of this powder are formed by smaller particles that have solidified together during the atomization process.

Bronze powders were selected with different particle morphologies to investigate the influence of the powder shape on mixing process. One of them is spherical shaped gas atomized and the remaining powders are water atomized and present irregular particle shape. Powders named OSP and W50 have a similar size that is inside the recommended values for MIM whereas powder named W100 is bigger in comparison with the formers.

The particle morphology along the particle size distribution diagrams of the bronze and Inconel powders are shown in the literature [13].

Table 1. Supplier's information about Inconel 718 and bronze powder features.

	INCO-1	INCO-2	INCO-3	INCO-4	OSP	W50	W100
Supplier	Osprey	Carpenter	Carpenter	Osprey	Osprey	Pometon	Pometon
Production Method	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Water-Atomization	Water-Atomization
Shape	Spherical	Spherical	Spherical	Spherical	Spherical	Irregular	Irregular
Particle size (μm)	< 22	16-45	45-63	65-212	<22	<40	20-140

Table 2 presents other powder characteristics as the pycnometer, apparent and tap densities and their particle size and size distribution.

Table 2. Inconel 718 and bronze powder characteristics: Pycnometer, apparent and tap density, particle size and size distribution.

		OSP	W50	W100	INCO1	INCO2	INCO3	INCO4
Density g/cm ³	Pycnometer	8,85	8,82	8,82	8,16	8,11	8,09	8,10
	Apparent	4,55	3,91	3,54	2,96	4,19	3,50	4,36
	Tap	5,20	5,20	4,63	4,05	5,15	4,34	5,03
Particle size (μm)	2	99,6	100,0	99,8	96,6	100,0	100,0	100,0
	5	81,2	92,0	99,7	82,1	100,0	100,0	100,0
	10	43,5	66,1	99,0	56,6	100,0	100,0	100,0
	25	3,9	17,6	93,9	6,8	52,2	100,0	100,0
	50	0,0	3,5	75,2	0,2	0,4	96,1	100,0
	75	0,0	1,2	50,7	0,0	0,0	48,2	77,6
Vol. % >	90	0,0	0,6	36,2	0,0	0,0	19,9	51,7
	d10:	3,9	5,4	31,5	3,6	18,0	57,3	68,5
	d50:	9,1	13,2	75,7	11,1	25,3	75,6	93,4
	d90:	18,8	32,5	131,8	22,8	34,9	102,9	156,8
Size distribution	Sw	3,7	3,3	4,1	3,2	8,9	10,1	7,1

In order to accomplish this study, five mixtures of Inconel 718 powder and nine mixtures of bronze powders were prepared in the proportions indicated in Table 3. In case of bronze powders, the objective was to evaluate the influence of irregular particle shape and coarse particle size on the mixing stage of PIM process. On the other hand, Inconel mixtures were designed to study the influence of particle size distribution on mixing stage. This table shows as well the apparent density of each powder mixture calculated according to the MPIF 04:1985 standard [14].

All the powder mixtures were mixed with a binder system for the fabrication of powder-binder blends with different solids loadings. The binder system was different for bronze and Inconel powders. In case of bronze feedstocks, binder system composition is 50% HDPE and 50% paraffin wax. For the superalloy feedstocks, paraffin content was increased and stearic acid was added to reduce the viscosity so binder system composition is 40%HDPE, 55% paraffin wax and 5% stearic acid. Binder systems and powder mixtures were mixed with an internal mixer (Haake Rheocord 252P of ThermoHAAKE) using different solids loading that varied from 55% to 78% in volume of powder, depending on the mixture of powder used and the easiness for obtaining a homogeneous blend with the polymeric binder. The mixing process was carried out at temperature of 170°C during thirty minutes, since for this time a total homogeneity of all the mixtures powder-binder was observed controlling the torque evolution of the blends. This torque evolution during mixing process was used to evaluate the critical and optimal solids loading of each powder-binder mixture.

Table 3. Inconel 718 and bronze powder mixtures and their apparent density.

Blend	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
OSP	100	67	33	0	67	33	0	0	0	-	-	-	-	-
W50	0	33	67	100	0	0	0	67	33	-	-	-	-	-
W100	0	0	0	0	33	67	100	33	67	-	-	-	-	-
INCO-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	100	50	25
INCO-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	50	0	0	25
INCO-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	50	25
INCO-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	50	0	0	25
Apparent density (g/cm ³)	4,55	4,25	4,08	3,91	4,81	4,57	3,54	4,23	4,18	4,19	4,64	2,96	3,57	4,06

Janardhana's rheological model needed viscosity data of the powder-binder mixtures. The viscosity measurements were performed using a capillary rheometer (model Rheoflizer from trademark ThermoHaake). The measurements were done at temperatures between 150°C to 190°C and the shear rates varied from 10 s⁻¹ to 10.000 s⁻¹. The capillar used in this work presents a relation length-diameter L/D=30, so it was not necessary to calculate the real viscosity values because they are practically the same that the apparent viscosity values given for the equipment.

RESULTS AND DISCUSSION

A) Maximum filled volume calculation

For a powder-binder mixture at the critical solids loading composition, the particles of powder are packed as tightly as possible without external pressure and all the space between particles is filled by the binder system. Tap density of the powder is also related with the critical solids loading since this parameter gives the minimum volume needed for a powder once this is packed as much as possible by vibrating. The relation tap density-pycnometer density of a powder expresses the percentage of volume that is filled by the powder in its highest packing state [4]. Literature consider this relation as a preliminary

way for estimating the critical solids loading [1], although the interaction between powder and binder is not taken into account so in some situations the critical powder content value can vary significantly. It is generally accepted that the range for the critical solids loading of PIM feedstocks is usually 10-20% higher than that one determined from tap density of the powders due to a more efficient positioning of the particles during feedstock mixing [15].

Table 4 shows the tap density of the bronze and Inconel powder mixtures calculated according to the MPIF 46:1986 standard [16].

Table 4. Tap density of Inconel and bronze powder mixtures.

Blend	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
Tap density (g/cm ³)	5,20	5,16	5,09	5,20	5,76	5,67	4,63	5,55	5,37	5,15	5,27	4,05	4,93	5,31
Desviation	0,04	0,06	0,02	0,09	0,1	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,10	0,15	0,08	0,12

Figure 1 presents the maximum filled volume (% vol.) calculated from the tap density-pycnometer density relation for all bronze and Inconel powder blends. For bronze powder mixtures the variation of this parameter seems to be constant for blends A, B, C and D fabricated with spherical and irregular fine powders. The addition of irregular particles, even showing an apparent density worse than spherical ones, doesn't affect tap density values since the improvement in packing due to vibration is higher for irregular particles. On the contrary, blends E, F H and I obtained mixing fine and coarse powders in different proportions lead to an improvement in tap density independently of whether it is spherical or irregular shaped so the maximum filled volume increases. Mixture G containing only irregular coarse powder shows the lowest apparent and tap density values in comparison with the rest of powder blends because of its lower packing capacity.

In the case of Inconel powder mixtures, it can be observed that the use of bimodal particle size distributions is advantageous in comparison with monomodal ones to give a higher tap density. In this way, powder blends 2 and 4 present a higher value of maximum filled volume than blends 1 and 3 obtained with powders with a monomodal particle size distribution. Comparing blends 1 and 2 which present a mean particle size bigger than blends 3 and 4, it can be observed that the formers show a higher filled volume. This fact can be due to two reasons. First, Inconel powder named Inco1 presents the lowest packing capacity because of its small particle size. This powder contains a higher surface area leading to an increase of the interactions between powder particles. As result Inco1 shows more difficulties during packing and, therefore, it shows the lowest apparent and tap densities. Second, Inconel powder named Inco3 showed irregular shaped particles as consequence of a wrong atomisation which is detrimental for packing. Finally, powder blend 5 fabricated with the same proportion of the four Inconel powders shows the highest filled volume very close to the value of blend 2. Therefore, powders with a wide particle size distribution present a better packing than monomodal mixtures.

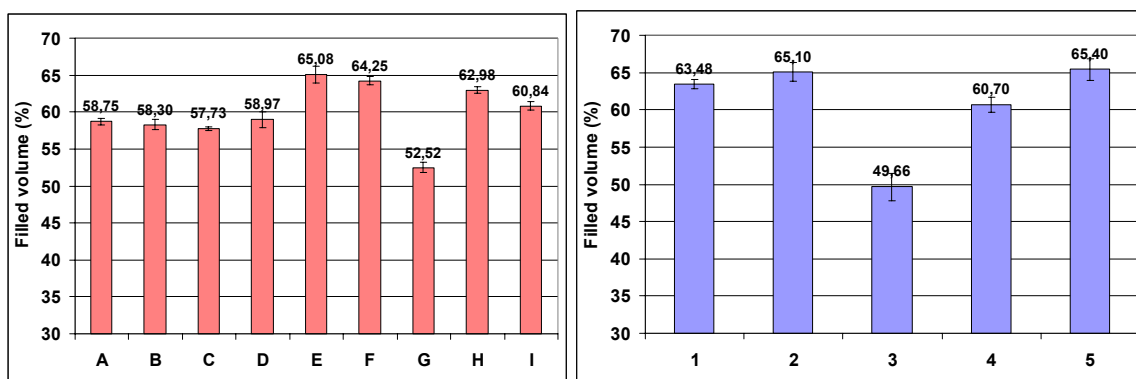


Figure 1. Maximum filled volume (% vol.) calculated from the relation tap/pycnometer density for all bronze and Inconel powder blends.

B) Torque rheometry

Torque rheometry is a common method used for the determination of the critical solids loading in PIM feedstocks. Studying the torque evolution of powder-binder blends during mixing for different powder contents, it can be observed a great increase in the mixing torque when the critical solid loading is reached. This increase of torque value next to the fact that it becomes very irregular and noisy are indicative of the powder content in the mixture is too high. Figure 2 presents the torque evolution of the powder-binder mixtures for different solids loadings during mixing at 170°C. These curves were obtained in situ during mixing process measuring the resistance to turn of the screws. As the powder content was increased in all the feedstocks the viscosity and the torque value made higher. It can be observed that for each powder mixture, there is a critical composition from which the curve starts to be very noisy and the torque value does not achieve to stabilize. This composition corresponds to the critical solids loading of this powder mixture and binder system. For all bronze feedstocks fabricated using a binder system composed by HDPE and paraffin wax (50% in vol. of each one), this critical solids loading is very well identified because of the great change suffered by the torque curve. In case of Inconel feedstocks, binder system was 40%HDPE-55%PW-5%SA which presented a lower viscosity so feedstock viscosity was also lower in comparison with bronze ones.

At the same time, visual inspection was carried out to determine whether powder-binder mixtures was homogeneous or, on the contrary, free powder started to appear as consequence that critical solids loading had been reached. It can be observed that once the critical solids loading is reached more powder additions lead to a decrease in the torque value. That fact is due to an excess of powder in the mixture causing the apparition of free powder that is not forming part of the powder-binder mixture leading to a decrease of the mixture cohesion. In addition to this, there is a higher air entrapment during the mixing process that causes a viscosity reduction in the mixture [17]. This behaviour is showed in Figure 3, where the final torque of the bronze and Inconel powder-binder mixtures is plotted versus different solids loadings to estimate the best composition of the feedstocks [18]. It must be noted that the maximum of these curves appears just for the powder content value in which the critical solid loading of the mixture is located [2].

In the first graph is represented the irregular particle influence on the critical solids loading (mixtures A, B, C and D). As far as irregular powder is added to the mixture, the curve moves to a lower powder content and the critical solid loading (maximum of the curve) makes lower. Research works performed by Takekawa [19] show the minimum amount of binder that is necessary to use for moulding increases as the ratio of irregular/spherical powder makes higher.

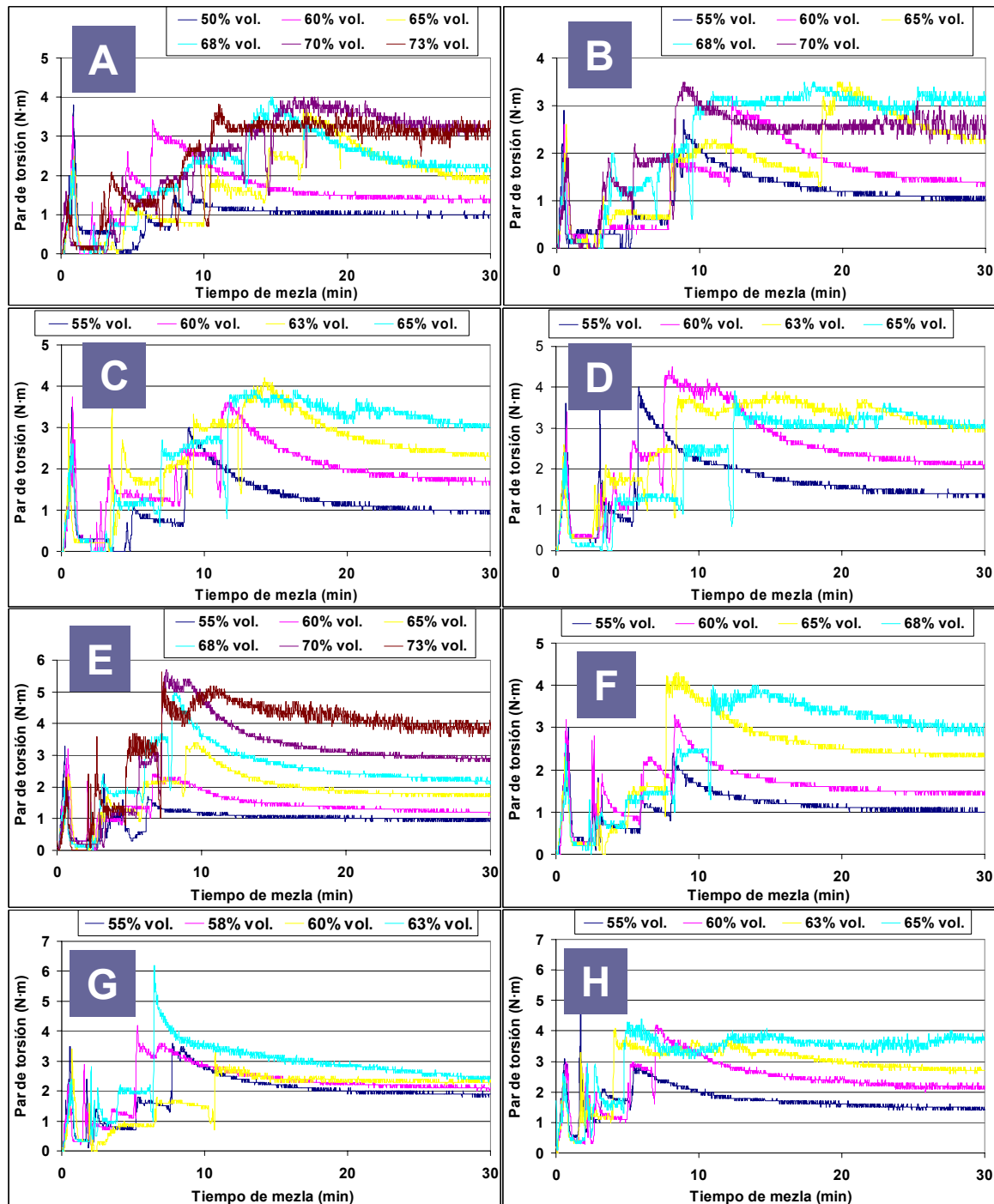


Figure 2. Torque evolution of the bronze and Inconel powder-binder mixtures for different solids loadings during mixing at 170°C.

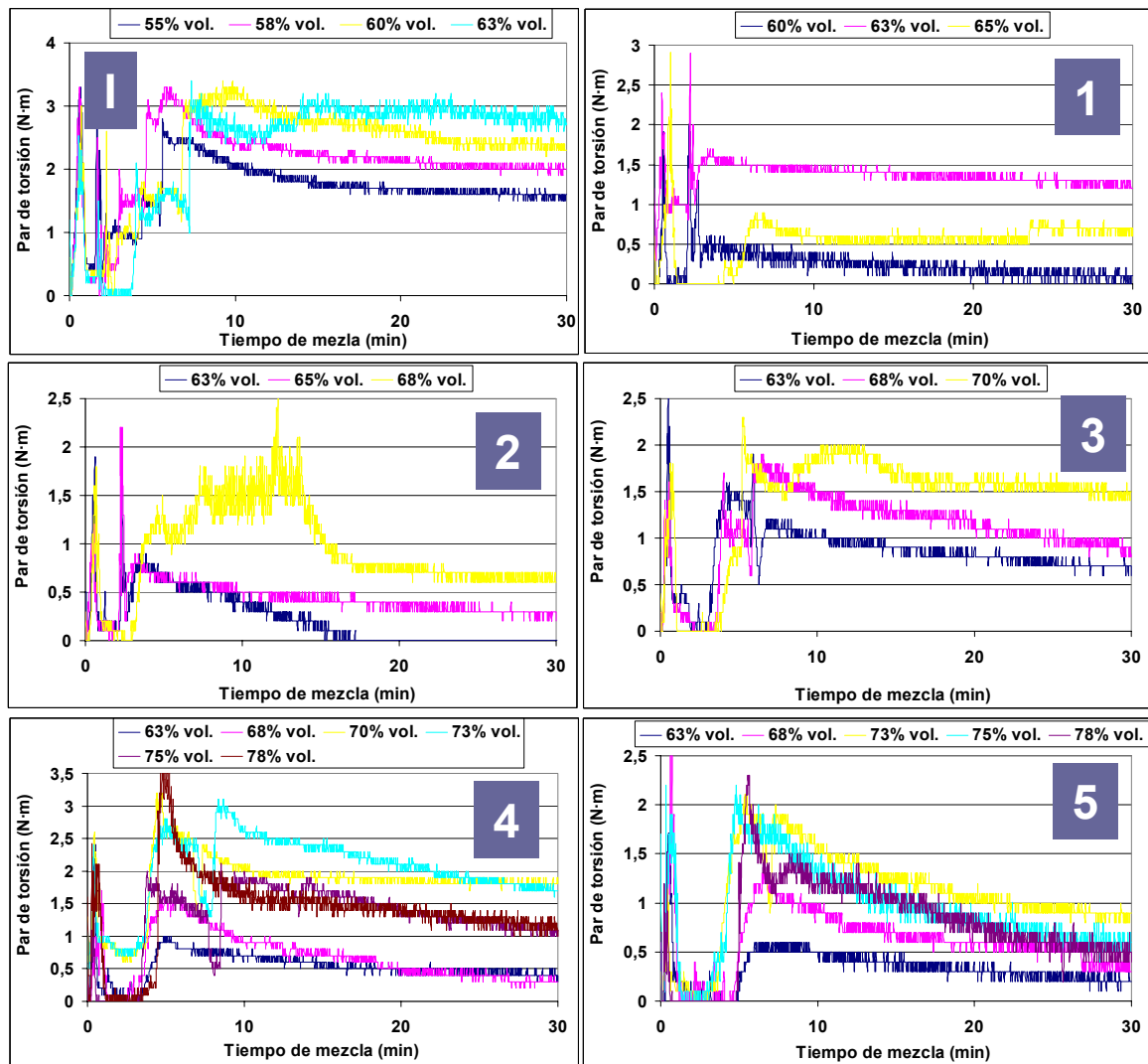


Figure 2 (continuation). Torque evolution of the bronze and Inconel powder-binder mixtures for different solids loadings during mixing at 170°C.

Second graph shows the influence of adding a coarse irregular powder to a spherical fine powder (mixtures A, E, F and G). As can be observed, in this case mixture E curve fabricated from a mixture of fine and coarse powders (67%OSP+33%W100) is slightly moved to the right in comparison with curve A (100%OSP). This mixture E presented a critical solids loading higher than mixture A and less viscosity due to the better packing achieve mixing different sizes of powder. Same result was obtained when the irregular fine powder (W50) was mixed with the irregular coarse one (W100) in the third graph. Mixture H presented a higher critical solid loading than mixture D (fabricate only with irregular powder W50) showing an improvement in the packing capacity when powder with different sizes are mixed independently of the powder morphology is irregular or spherical. Finally, the last graph shows the influence of the particle size distribution on the critical solids loading of a powder-binder mixture (blends 1 to 5). Bimodal distributions 2 and 4 present a higher solids loading than monomodal distributions 1 and 3 as it has been observed by other authors [20]. Mixture 5 with the widest particle size distribution presents

the best packing capacity and therefore the highest critical solids loading what means that in order to attain a high solids loading in the mixture this is the best choice in front to monomodal and bimodal distributions. These results are in concordance with those ones obtained by Agote et al. [12] that could observed studying porcelain feedstocks that critical solids loading is strongly influenced by the powder granulometry: critical powder volume content (CPVC) is inversely proportional to powder particle size decreasing as far as powder particle size makes larger. At the same time, critical solids loading is also dependent on particle size distribution so the broader the particle size distribution, the higher the solids loading [21].

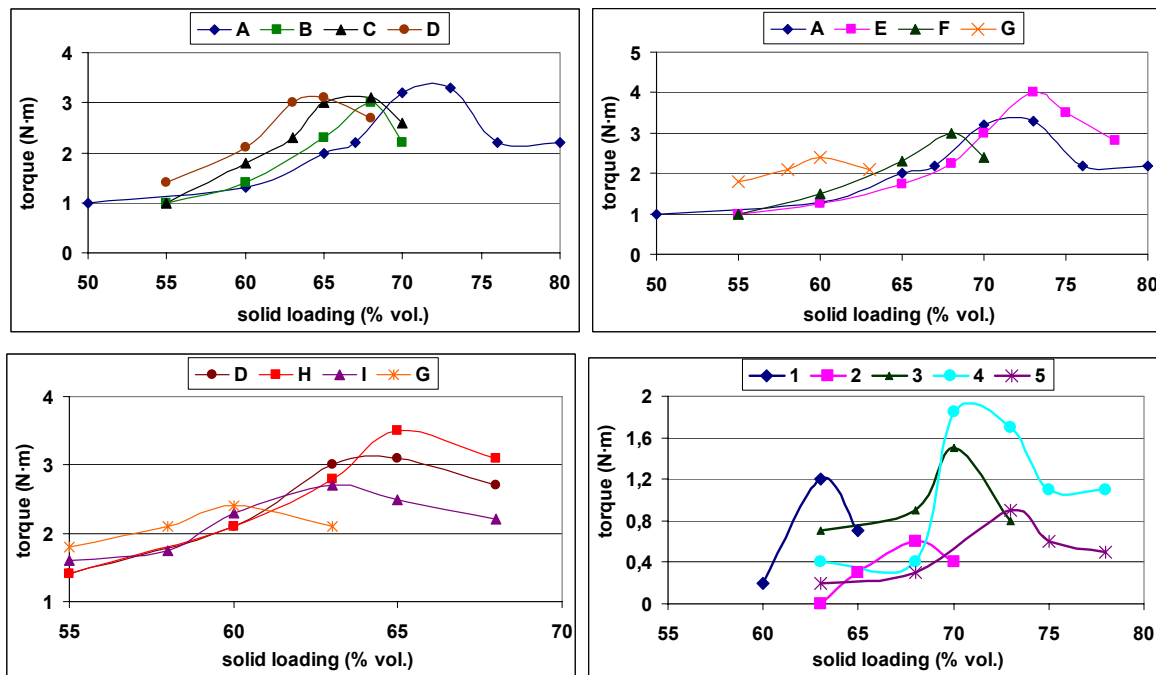


Figure 3. Final torque of bronze and Inconel powder-binder mixtures for different solids loadings.

Tables 5 and 6 summarize the critical and optimal solids loading of bronze and Inconel feedstocks respectively determined by torque rheometry.

Table 5. Critical and optimal solids loading of bronze feedstocks determined by torque rheometry.

FEEDSTOCK	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Critical solids loading (vol.%)	70-73	68-70	65-68	63-65	73-75	68-70	63-65	63-65	63-65
Optimal solids loading (vol.%)	68	65	63	60	68	63	58	60	58

Table 6. Critical and optimal solids loading of Inconel feedstocks determined by torque rheometry.

FEEDSTOCK	1	2	3	4	5
Critical solids loading (vol.%)	65-68	68-70	70-73	75-78	78-80
Optimal solids loading (vol.%)	63	65	68	73	75

Rheological approach: Janardhana model

Janardhana's model allows calculating the critical solids loading (CPVC) of a powder-binder mixture through viscosity measurements of the mixtures and binder system. This model is obtained from the rule of the mixtures (equation 1):

$$\eta_M = \eta_P \cdot \Phi_P + \eta_b \cdot \Phi_b \quad (\text{Eq. 1})$$

where η_M , η_P y η_b are the viscosities of the powder-binder mixture, powder and binder respectively and Φ_P y Φ_b are the powder and binder contents (in volume) in the mixture.

Having into account that the flow of a powder-binder mixture is essentially due only to the binder and the powder can not flow because of the friction existing between particles, the mixture viscosity can be defined as in Equation 2:

$$\eta_M = \eta_b^* \cdot \Phi_b \quad (\text{Eq. 2})$$

Equation 2 presents two restrictions; $\eta_M \rightarrow \infty$ when $\Phi_b \rightarrow \text{CBVC}$ and $\eta_M \rightarrow \eta_b$ when $\Phi_b \rightarrow 1$, being CBVC the critical binder volume content below which doesn't exist free liquid in the powder-binder system. Considering this, it is possible to rewrite the Equation 2 that once simplified can be expressed in the following way (Equation 3):

$$\eta_M \cdot \Phi_b = \eta_M \cdot \text{CBVC} + \eta_b \cdot (1 - \text{CBVC}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Plotting the product of the mixture viscosity and the binder content in volume ($\eta_M \cdot \Phi_b$) versus the mixture viscosity (η_M) is obtained a straight line of which slope can be calculated the critical binder volume content (CBVC). In this way, critical powder volume content (CPVC) can be also calculated since $\text{CPVC} = 1 - \text{CBVC}$.

Viscosity data obtained by capillary rheometry was necessary to calculate the critical solids loading with this model. The viscosity values used for the calculation must have been obtained in the same testing conditions of temperature and shear rate. In this case, viscosity measurements were carried out at 170°C and only results at three shear rates (500, 1.000 and 5.000 s⁻¹) were employed.

Tables 7 and 8 present the critical solids loading of bronze and Inconel feedstocks determined using the Janardhana's model, respectively.

Table 7. Critical solids loading of bronze feedstocks determined with the Janardhana's model.

Shear rate (s ⁻¹)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
500	75,52	79,31	76,86	75,98	83,24	74,99	68,71	79,14	76,95
R	0,9997	0,9997	0,9989	0,9998	0,9998	0,9996	0,9379	0,9999	0,9994
1000	73,64	77,95	79,89	75,63	86,95	75,71	65,38	82,51	80,75
R	0,9802	0,9837	0,9999	0,9996	0,9997	0,9999	0,9952	0,9987	0,99990
5000	79,68	77,93	82,85	78,58	86,36	77,81	-	86,35	81,28
R	0,9585	0,9969	0,9892	0,9999	0,9914	0,9984	-	0,9987	0,9998

If results for bronze mixtures calculated from Janardhana's model (Table 7) are compared with those ones obtained using torque rheometry, it can be observed that the former gives higher critical solids loading values. Only data obtained for a shear rate of 1.000 s^{-1} for bronze mixtures A and G are close to experimental critical powder contents. In general, linear regression coefficient R shows a good fit of the data but the critical solids loading calculated is not real, being too high to be applied. For most of the samples, it is noted that values calculated from Janardhana's model at a shear rate of 500 s^{-1} are approximately 10% in volume higher than the experimental ones.

On the contrary, values calculated for Inconel 718 feedstocks seem to be in good agreement with experimental data. In this case, only Inconel mixture named "4" shows a calculated critical solids loading slightly higher than the experimental value. This mixture presents the worst fit to the model with a regression coefficient lower than the rest of Inconel mixtures. Feedstocks 1, 2 3 and 5 show a good correlation and critical solids loading values are between 2% and 5% higher in comparison with optimal solids loading determined by torque rheometry.

Table 8. Critical solids loading of Inconel feedstocks determined with the Janardhana's model.

Shear rate (s^{-1})	1	2	3	4	5
500	67,46	70,68	72,42	81,09	80,61
R	0,9999	0,9998	0,9981	0,9725	0,9965
1000	67,89	71,29	72,76	81,42	80,35
R	0,9999	0,9999	0,9980	0,9839	0,9976
5000	69,38	73,04	73,72	81,88	81,34
R	0,9999	0,9997	0,9980	0,9964	0,9974

Activation energy calculation

The dependence of viscosity with temperature of PIM feedstocks comes given by the Arrhenius type equation (Equation 4) at a constant shear rate [22]. In this way, the activation energy (E_a) can be understood as a measurement of that dependence. This parameter presents a great importance in powder injection moulding so high values of E_a involve abrupt changes of viscosity when temperature is modified. This fact can leads to defects in the green parts during the injection process due to a fast solidification of the feedstock during the die filling.

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(E_a / RT) \quad (\text{Eq. 4})$$

In Equation 4, E_a is the activation energy and R is the ideal gases constant. The activation energy is obtained calculating the slope of the resulting straight line when the logarithms of viscosity and the inverse of the temperature are plotted.

The activation energy values obtained at constant shear rates of 500, 1.000 and 5.000 s^{-1} are presented in the literature [13]. It has been determined that solid loading has a great

effect on E_a so the value of this parameter changes depending of the powder content used to fabricate the powder-binder mixture.

Binder systems used for feedstocks fabrication showed higher values of E_a than the powder-binder mixtures. Powder acts in the blend reducing its activation energy [13,23,24]. It can be noted that for powder contents bellow the optimal solids loading as far as the powder content in the mixture is increased, the activation energy value diminishes. Once the powder content exceeds the optimal solids loading of the mixture, the activation energy starts to increase. In this way, the variation of activation energy with the solids loading seems to follow a parabolic trend. This fact can be observed in Figure 4 in which the activation energy values obtained for bronze and Inconel powder-binder mixtures are plotted versus theirs powder contents. As it is shown, the curves obtained present a minimum of E_a for powder contents close to the optimal solids loadings. In this way, this could be considered as a new method for the optimal solids loading determination in PIM feedstocks.

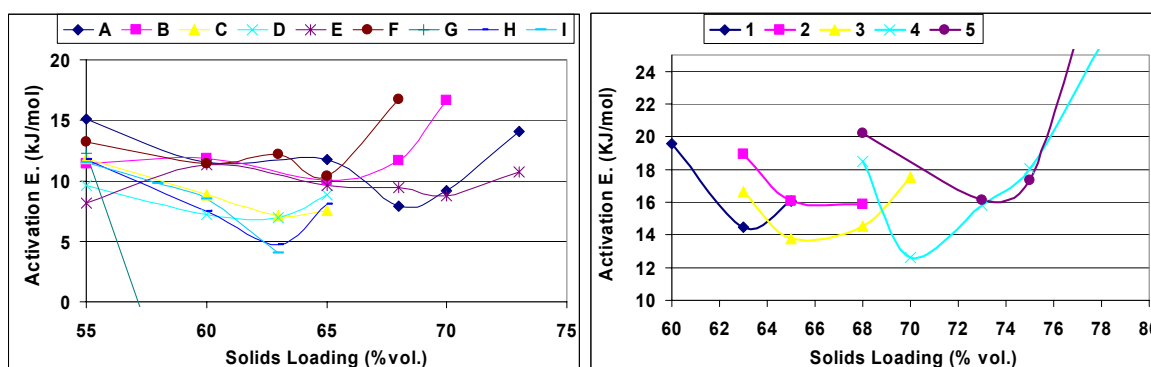


Figure 4. Activation energy variation with the powder content measured at the same shear rate for each family of powders. Left: bronze feedstocks, right: superalloys feedstocks (nomenclature of powder mixtures at Table 3).

CONCLUSIONS

This work reveals that for the powder-binder mixtures studied, the use of the tap/real density relation is not an accurate method for the determination of critical solids loading. In most cases the values obtained of this ratio were too low in comparison with the critical solids loading experimentally determined. On the contrary, torque rheometry is a useful tool in order to find out the best composition to fabricate feedstock. This method showed to be sensitive to powder characteristics as size and shape. Janardhana's rheological model presented a good fit with experimental results only for superalloy feedstocks. For bronze feedstocks the critical solids loadings calculated through this model were not real with values approximately a 10% in volume higher than experimental ones. Finally, activation energy plotting versus the solids loading could be a new method for the optimal solids loading determination so the curves present a minimum just for this powder content.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thanks to the Spanish Government and especially to the Education and Science Ministry for the concession of the FPU grant and the program ESTRUMAT-CM (reference MAT/77) from the Comunidad de Madrid which have funded this research work as well as Fraunhofer institute in Bremen for allowing us to use its facilities.

REFERENCES

- [1] R.M German, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [2] J. Janardhana Reddy, M. Vijayakumar, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan, "Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry", Journal of the European Ceramic Society, vol. 16, pp. 567-574, 1996.
- [3] C.J. Markhoff, B.C. Mutsuddy, J.W. Lennon, "A method for determining critical ceramic volume concentration in the plastic forming of ceramic mixes", Advances in Ceramics, vol. 9, pp. 246-250, 1984.
- [4] J. Warren, R.M. German, "The effect of powder characteristics on binder incorporation for injection molding feedstock", Compendium on Metal Injection Molding II Metal Powder Industries Federation, 1989.
- [5] Eilers, "The viscosity of emulsions made of highly viscous", Kolloid-Zeitschrift, vol. 97, pp. 313-321, 1941.
- [6] Mooney, "The viscosity of a concentrated suspensions of spherical particles", Journal of Colloid Science, vol. 6, pp. 162-170, 1951.
- [7] J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer, "Rheology of concentrated suspensions", Journal of Applied Polymer Science, vol. 15, pp. 2007-2021, 1971.
- [8] S. H. Maron, P.E. Pierce, "Application o free-eyring generalizad flor theory to suspensions of spherical particles", Journal of Colloid Science, vol. 11, pp. 80-95, 1956.
- [9] J. Janardhana. Reddy, N. Ravi, M. Vijayakumar, "A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration", Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, pp. 2183–2190, 2000.
- [10] G. Herranz Sánchez-Cosgalla, "Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basadas en polietileno de alta densidad para el procesado de aceros rápidos tipo M2 mediante moldeo por inyección de metales", Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Carlos III University of Madrid, Leganés, 2004.
- [11] E. Rodríguez Senín, "Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables", Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Carlos III University of Madrid, Leganés, 2007.

- [12] I. Agote, A. Odriozola, M. Gutiérrez, J. Soares, "Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 2843-2853, 2001.
- [13] J.M. Contreras, A. Jiménez-Morales, J.M. Torralba, "Rheological behaviour of MIM feedstocks fabricated from powders with different morphologies and particle size distributions", *Sent to European Polymer Journal*, September 2008.
- [14] MPIF 04:1985, "Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus", *Metal Powder Industries Federation*, 1985.
- [15] L.V. Dihoru, L.N. Smith, R.M. German, "Experimental analysis and neural network modelling of the rheological behaviour of powder injection moulding feedstocks formed with bimodal powder mixtures", *Powder Metallurgy*, vol. 43 (1), pp. 31-36, 2000.
- [16] MPIF 46:1986, "Determination of Tap Density of Metal Powders", *Metal Powder Industries Federation*, 1986.
- [17] R. Raman, R.M. German, "Mixing of Injection Molding Feedstock Using Batch and Continuous Mixers", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 4, pp. 1-14, 1994.
- [18] F.M. Barreiros, M.T. Vierira, "PIM of non-conventional particles", *Ceramics International*, vol.32 (3), pp. 297-302, 2006.
- [19] J. Takekawa, "Injection molding of stainless steel powders", *Journal of Japan Society Powder and Powder Metallurgy*, vol. 35 (7), pp. 641-645, 1988.
- [20] T. Kaully, A. Siegmann, D. Shacham, "Rheology of highly filled natural CaCO₃ composites. I. Effects of solids loading and particle size distribution on capillary rheometry", *Polymer Composites*, pp. 512-523, 2007.
- [21] T. Honek, B. Hausnerova, P. Saha, "Relative viscosity models and their application to capillary flow data of highly filled hard-metal carbide powder compounds", *Polymer Composites*, pp. 30-36, 2005.
- [22] B. Huang, S. Liang, X. Qu, "The rheology of metal injection molding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 137, pp. 132-137, 2003.
- [23] M. Takahashi, J. Hayashi, S. Suzuki, "Improvement of the rheological properties of the zircona/polypropylene system for ceramic injection moulding using coupling agents", *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5297-5302, 1992.
- [24] C. Karatas, A. Kocer, H.I. Unal, S. Saritas, "Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 152 (1), pp. 77-83, 2004.

ANEXO II

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF MIM FEEDSTOCKS FABRICATED FROM POWDERS WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS

José M. Contreras¹, Antonia Jiménez-Morales², José M. Torralba³

Universidad Carlos III de Madrid

Materials Science and Engineering Department

Avenida de la Universidad 30, 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

Phone: +34 916249482; Fax: +34 916249430

¹jmcontre@ing.uc3m.es, ²toni@ing.uc3m.es, ³torralba@ing.uc3m.es

Enviado a la revista European Polymer Journal en septiembre de 2008.

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF MIM FEEDSTOCKS FABRICATED FROM POWDERS WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS

José M. Contreras¹, Antonia Jiménez-Morales², José M. Torralba³

Universidad Carlos III de Madrid

Materials Science and Engineering Department

Avenida de la Universidad 30, 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

Phone: +34 916249482; Fax: +34 916249430

¹jmcontre@ing.uc3m.es, ²toni@ing.uc3m.es, ³torralba@ing.uc3m.es

ABSTRACT

The aim of this work is to study how powder characteristics affect rheological properties of MIM feedstocks. In order to carry out the study, three bronze (90/10) powders and four Inconel 718 powders were used to fabricate powder-binder mixtures with different solids loadings. The different binders were prepared using a mixture of HDPE, paraffin wax (PW) and stearic acid (SA) (only for Inconel 718). Bronze powders were chosen with different size and particle shape (spherical and irregular morphology) and were mixed taking two at a time to research the powder features influence on the rheological properties. All Inconel 718 powders used in this study have spherical shape and a correlative particle size distribution (<22, 16-45, 45-63 and 65-212 μm). Mixing the superalloy powders in different proportions the influence of the particle size distribution was investigated taking into account the powder packing. Feedstocks viscosity was evaluated using a capillary rheometer and the obtained data was used to calculate different rheological parameters as flow index, yield stress, activation energy and rheological index that allowed perform a comparative study of the feedstocks processability.

INTRODUCTION

Metal Injection Moulding is a cost effective technology that allows to obtain parts with complicate shape and high performance, with some limitations due to some intrinsically factors of the process itself [1]. Each of the main steps involved in the MIM technology introduce some of the limitations of the process. In the first step, the feedstock fabrication, we have to study carefully the rheological behaviour of a very complex material as it is the mixture of a binder system (composed in like manner by different polymers) with a metallic powder. This rheological behaviour will be highly affected by the binder system, but specially by the characteristics of the metallic powders: mean size, distribution size, tap density,... and it will allow or not a good injection behaviour (and as a consequence, a good flow into the die). In the second step, thus, we have to work with some limitations comparing the process with the plain plastic injection processes. The third step, the debinding, is again highly affected by the kind of the powders used in the loading of the

feedstock, and it is possibly the most limiting step, because the requirement of full debinding impede the production of parts of big size in which the core of the part have difficulties to expel the binder. Here we will find another group of limitations for the metal/ceramic particles used in the feedstock. And last, but not less important, in the last step, sintering, the evolution of the process are strictly connected with the possible activation introduced by the particle size. All those restrictions in the process has produced that MIM has tried to optimize the four steps, going to the powder characteristic that fulfils better the compromise in between all the requirements: gas atomized powder of small size (under 20-30 μm), that in principle allows a good rheological behaviour for the injection, a good debinding process and a good level of sintering.

Therefore, in order to attain the best properties, spherical powder with particle size under 20 μm is usually used in PIM, since it provides good flow during injection, high sinterability, homogeneous shrinkage and, thus, dimensional accuracy in the final product [2]. Some authors have reported an improved packing of the powder mixing coarse and fine powders obtaining densifications and mechanical properties in the same range to those obtained using only a spherical fine MIM powder [3,4]. Irregularly shaped powders, although cheaper are not desired due its high interaction between particles that involves low packing and it makes necessary more amount of binder to cover the particles of powder [5]. A high solids loading, maintaining good flow properties reduces the shrinkage undergone during debinding and sintering accomplishing a better dimensional accuracy in the fabricated component.

In order to study the behaviour of the different mixtures of powder with different particle sizes during PIM process, five Inconel 718 and nine bronze 90/10 feedstocks were fabricated using a similar binder and different sorts of powder. In the case of the Inconel 718, four different gas atomized powders and, in case of bronze, water and gas atomized powders. Using a capillary rheometer the viscosity of feedstocks has been evaluated at different temperatures and shear rates and different parameters as flow index, yield stress, activation energy and rheological index have been calculated. This methodology allowed to make a comparative study of the different feedstocks processability, as well as the influence of the particle size composition on the rheological properties having into account that a low viscosity, flow index, yield stress and activation energy are beneficial for the PIM process [6].

EXPERIMENTAL

For the accomplishment of this work three different kinds of 90/10 bronze powder and four of Inconel 718 have been used. Table 1 shows some features of the powders as production method and particle size and shape.

As can be seen in the previous table, one of the bronze powders is spherical shaped gas atomized (supplied by Osprey Metals Ltd.(UK)) and two of them present irregular shape because the fabrication method was water atomization (supplied by Pometon (Italy)).

Powders named OSP and W50 have a similar size that is inside the recommended values for MIM whereas powder named W100 is bigger. The particle morphology and size of the powders is shown in Figure 1.

Table 1. Inconel 718 and bronze powder features.

	INCO-1	INCO-2	INCO-3	INCO-4	OSP	W50	W100
Supplier	Osprey	Carpenter	Carpenter	Osprey	Osprey	Pometon	Pometon
Production Method	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Gas-Atomization	Water-Atomization	Water-Atomization
Shape	Spherical	Spherical	Spherical	Spherical	Spherical	Irregular	Irregular
Particle size (μm)	< 22	16-45	45-63	65-212	<22	<40	20-140

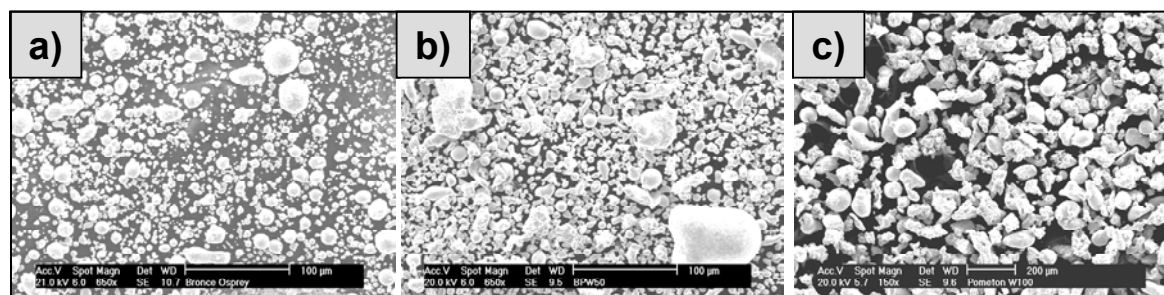


Figure 1. SEM images of the used 90/10 bronze powders: a) OSP, b) W50 and c) W100.

Figure 2 shows the particle size distributions of the bronze powders measured by laser beam scattering of an aqueous solution of dispersed powder.

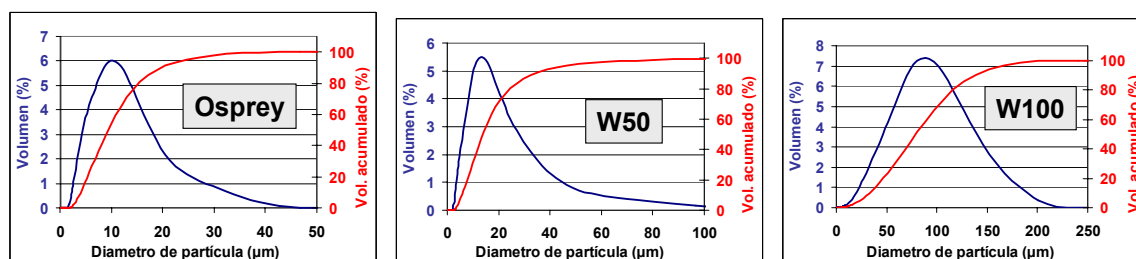


Figure 2. Particle size distribution of the bronze powders.

All Inconel powders were chosen with a spherical particle shape (gas atomized) and correlative particle size distributions. One of them, named Inco3, showed a particle shape and size different of that one expected from the supplier data. This fact could be due to a wrong atomization process during the powder fabrication. SEM images of superalloy powders are shown in Figure 3. Inconel powders Inco1, 2 and 4 show spherical particle shape. As can be observed with more detail in Figure 4 the powder named Inco3 presents different particle morphology in comparison with the rest of powders. The particles of this powder are formed by smaller particles that have solidified together during the atomization process giving irregular particles with bigger size.

Figure 5 shows the particle size distributions of the four kinds of Inconel 718 powders. It can be observed that Inco3 powder presents a particle size bigger than the value given by the supplier that has been showed in Table 1.

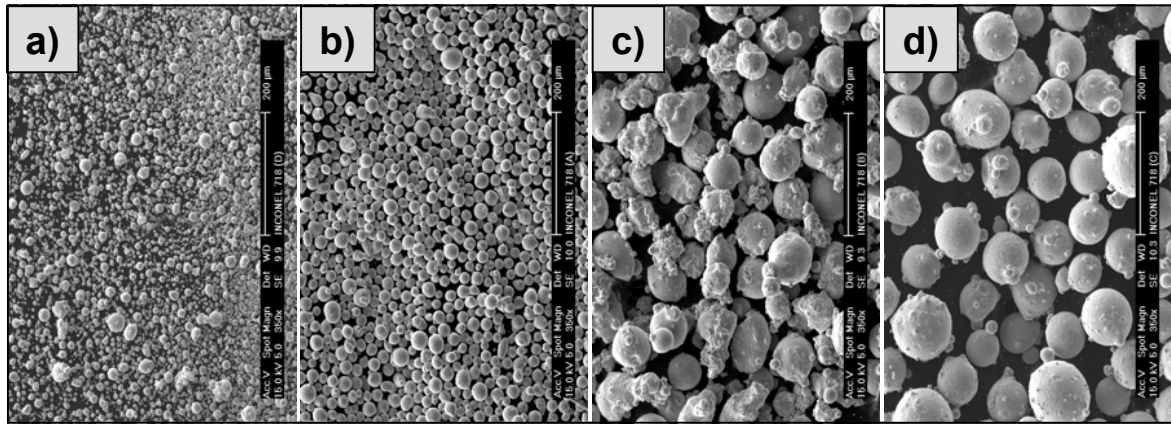


Figure 3. SEM images of the Inconel powders: (a) Inco1 (<22 μm), b) Inco2 (16-45 μm), c) Inco3 (45-63 μm) and d) Inco4 (95-212 μm).

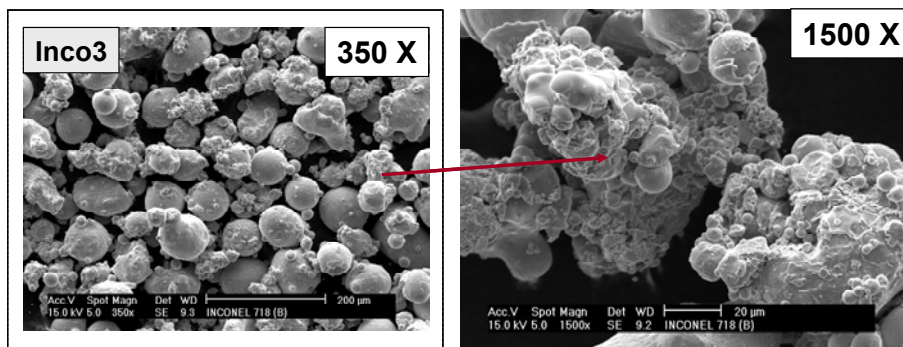


Figure 4. SEM images of the Inconel powder named Inco3 with higher magnification.

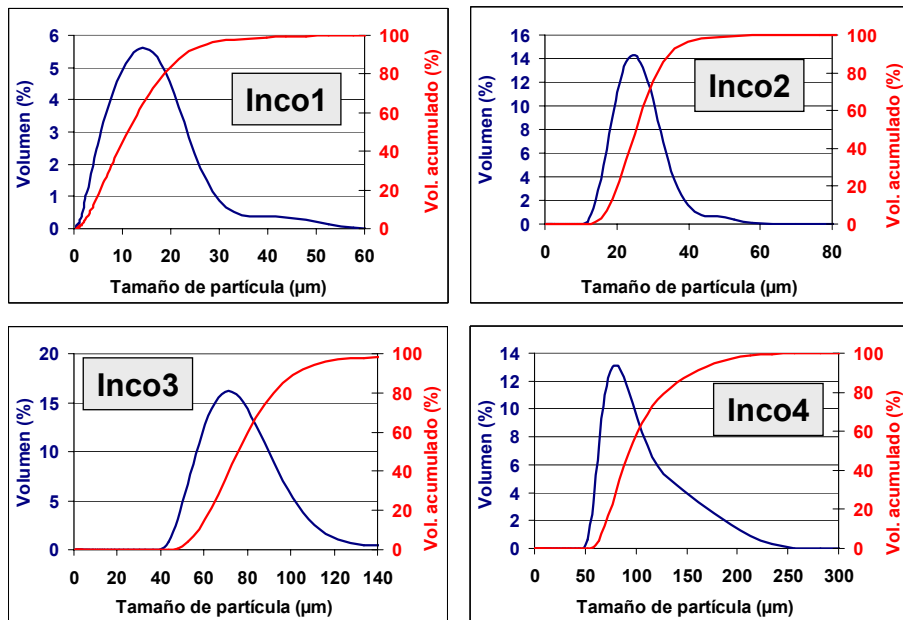


Figure 5. Particle size distribution of the Inconel 718 powders.

In order to perform this study, five mixtures of Inconel 718 powder and nine mixtures of bronze powders were prepared in the proportions indicated in Table 2. This table shows

as well the optimal solids loading chosen for fabricating feedstock and the apparent density of each powder mixture calculated according to the MPIF 04:1985 standard [7].

Table 2. Inconel 718 and bronze powder mixtures, apparent density, optimal and critical solids loading.

Blend	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5
OSP	100	67	33	0	67	33	0	0	0	-	-	-	-	-
W50	0	33	67	100	0	0	0	67	33	-	-	-	-	-
W100	0	0	0	0	33	67	100	33	67	-	-	-	-	-
INCO-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	100	50	25
INCO-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	50	0	0	25
INCO-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	50	25
INCO-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	50	0	0	25
Apparent density (g/cm ³)	4,55	4,25	4,08	3,91	4,81	4,57	3,54	4,23	4,18	4,19	4,64	2,96	3,57	4,06
Optimal solids loading (%)	68	65	63	60	68	63	58	60	58	63	65	68	73	75
Critical solids loading (%)	70-73	68-70	65-68	63-65	73-75	68-70	63-65	63-65	63-65	65-68	68-70	70-73	75-78	78-80

The binder system was different for bronze and Inconel powders. In case of bronze feedstocks, binder system composition is 50% HDPE and 50% paraffin wax. For the superalloy feedstocks, paraffin content was increased and stearic acid was added to reduce the viscosity so binder system composition is 40%HDPE, 55% paraffin wax and 5% stearic acid. Binder systems and powder mixtures were mixed with an internal mixer (Haake Rheocord 252P of ThermoHAAKE) using different solids loading that varied from 55% to 78% in volume of powder, depending on the mixture of powder used and the easiness for obtaining an homogeneous blend with the polymeric binder. The mixing process was carried out at temperature of 170°C during thirty minutes, since for this time a total homogeneity of all the powder-binder mixtures was observed controlling the torque evolution of the blends.

The rheological study of the different powder-binder blends fabricated was performed using a capillary rheometer (model Rheoflizer from trademark ThermoHaake). The measurements were done at temperatures between 150°C to 190°C and the shear rates varied from 10 s⁻¹ to 10.000 s⁻¹. The capillary used in this work presents a relation length-diameter L/D=30, so it was not necessary to calculate the real viscosity values because they are practically the same that the apparent viscosity values obtained. From these apparent values, several rheological parameters were calculated as flow index, activation energy, yield stress and rheological index with the aim of studying the processability of the different powder-binder mixtures by MIM. At the same time, the influence of the powder particle shape and size distribution on the rheological features was evaluated.

RESULTS AND DISCUSSION

Viscosity measurements

The viscosity is a property of the fluids due to the intermolecular forces (in the case of the polymeric materials between their polymeric chains), which hinder changes being caused

in a finite time, so that when a force is applied the fluid presents a certain resistance to flow. This property has a crucial importance in MIM process since the feedstock must flow and fill the die correctly during the injection. This magnitude can be obtained as the relation between the stress necessary to obtain a certain deformation rate in the fluid (1):

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (1)$$

where η is the viscosity [Pa·s], σ is the shear stress [Pa] and $\dot{\gamma}$ is the shear rate [s⁻¹]. In PIM feedstocks the viscosity greatly depends on the solids loading that they contain. Literature [1] states that viscosity makes extremely high when powder content in the mixture is close to the critical solids loading, being infinite for this composition from a theoretical point of view (Figure 6). It is easy to understand taking into account that for the critical solids loading composition all the binder is filling the space between particles and there is not free binder to contribute to the mobility of the system. In this way, a mixture fabricated with that powder content could be considered as a solid.

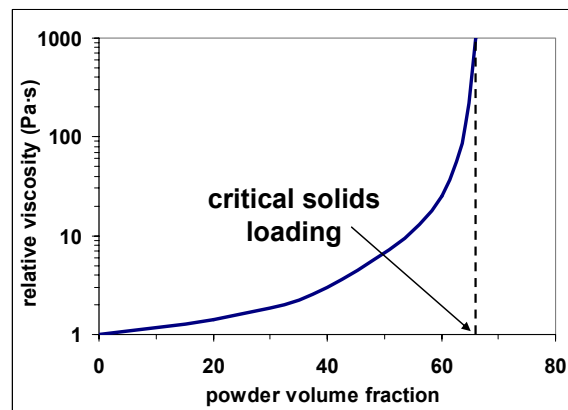


Figure 6. Feedstock relative viscosity as a function of solids loading.

Figure 7 shows the viscosity of the nine bronze feedstocks fabricated using 60% in volume of powder. The represented measurements were obtained at 170°C and for shear rates between 20 and 10.000s⁻¹. Studies performed by German [8] have demonstrated that in order to avoid problems during the injection stage the feedstock viscosity must be lower than 1.000 Pa·s at shear rates between 100 and 1.000 s⁻¹. As can be seen in the Figure 7, the mixture G prepared only with the irregular coarse powder (W100) exceeds this limit when a metal powder solids loading of 60% in volume is used. The rest of the prepared mixtures have viscosities below 600 Pa·s therefore they are suitable for the following stage (injection). In the mixtures A, B, C and D is observed an increase in the viscosity when the percentage of irregular water atomised powder is higher, which is due to the greater interaction between irregularly shaped particles that cause an increase of the friction harming the flow of the material [9]. This effect was not observed when the fine powders were mixed with the irregular coarse powder. As it is shown in Figure 7, when powder W100 is mixed with powder OSP (MIM powder) or W50 (fine irregular powder) a viscosity reduction is achieved in comparison with the use of small particle size powder

separately. The presence of large particles decreases the viscosity of a feedstock at a given solids content [10].

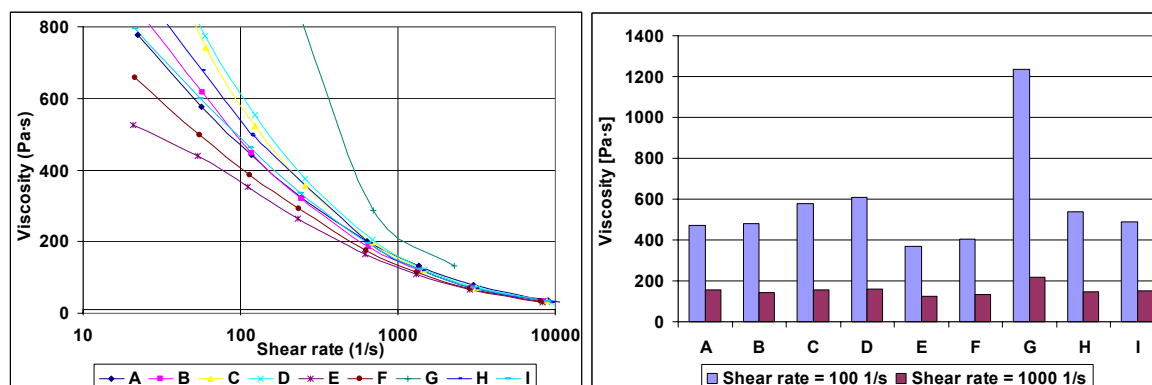


Figure 7. Bronze feedstocks viscosity at 170°C using a solids loading of 60% in volume.

Figure 8 shows the viscosity of the five Inconel feedstocks fabricated using a solids loading of 63% in volume measured at 170°C between 20 and 10.000s⁻¹. The first conclusion that can be extracted observing the viscosity values of this figure is the great viscosity reduction achieved increasing the paraffin wax content and adding 5% of a surfactant agent, in this case, stearic acid. Comparing the viscosity of bronze feedstock A and Inconel feedstock 3, both of them made from MIM powders (spherical shape and size under 25 μm), it can be observed that viscosity is five times lower for Inconel feedstock, even if a higher solids loading of 63% in volume is used.

Concentrating our attention on superalloy mixtures (Figure 8), it can be observed the viscosities of feedstocks 2 and 4, fabricated mixing powders with different particle size distributions, are lower in comparison with feedstocks 1 and 3 which only contain one sort of powder with a narrow size distribution. This is due to the same reason that in case of bronze. Particles of the powder with a smaller particle size enter in the space that coarser particles leave between them resulting in a better filling of the space and thus in an increase of the packing capacity at the same time that the superficial particle area diminishes. Mutsuddy had previously reported that bimodal particle size distributions favour the use of a higher solids loading in PIM feedstocks [11]. Feedstock 5 was fabricated mixing the four kinds of powder in the same proportion obtaining a particle size distribution wider in comparison with the rest of feedstocks. This mixture presents the lowest viscosity showing that, in order to attain the best packing, it is better to use a particle size distribution as wide as possible in comparison with using bimodal distributions (feedstocks 2 and 4) [12].

Moreover, it could be observed that the values of apparent density (Table 2) maintain a high relation with the viscosity, so that an increase of apparent density (considered as a measure of the packing capacity of the powder) causes a reduction of this rheological property. Apparent density is affected by morphology and particle size distribution of the powder as well as main particle size. Fine powders present a higher surface area leading

to more interactions between particles. This fact usually causes more difficulties during packing resulting in lower apparent density values as can be observed in Table 2 for Inco1 powder. Viscosity is also affected by the main particle size of the powder so the use of a coarser size powder fraction diminishes the surface area that is necessary to be covered with the binder and allows the existence of a higher amount of free binder, which improves the flow of the material lowering the viscosity [13].

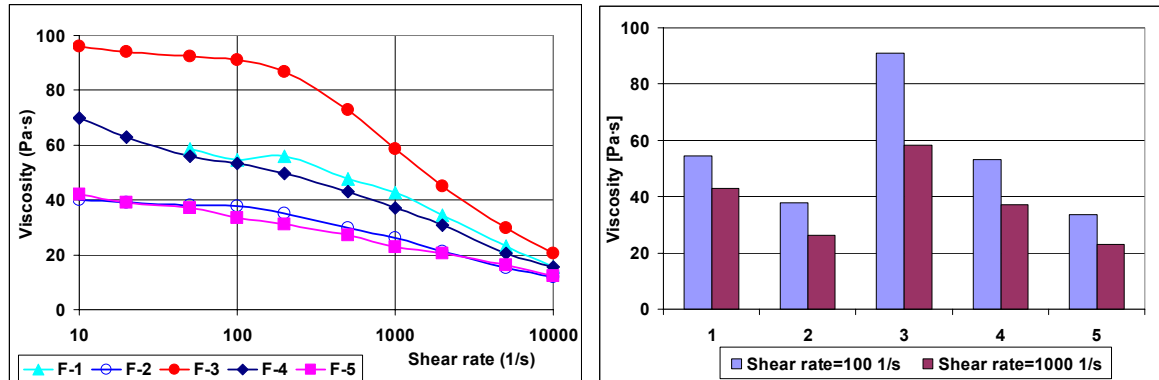


Figure 8. Inconel 718 feedstocks viscosity at 170°C using a solids loading of 63% in volume.

Optimal solids loading to fabricate feedstock seems to be more influenced by particle size distribution of the powder. As can be observed in Table 2, powder mixture 3 (100% Inco1 powder) presents an optimal solids loading higher than mixture 1 (100% Inco2) in spite of its apparent density value is lower. In this way, mixing process helps to obtain a better packing of the powder due to a more efficient positioning of the particles that are pulled together by the capillar forces and the particle size distribution of the powder is the limiting factor. Therefore, optimal solids loading can be improved by mixing powders with different particle sizes in spite of this coarse powder has an irregular geometry as it has been predicted by German from a theoretical point of view [2]. This fact allows increase the solids loading in mixtures made from gas and water atomised powders attaining a better moulding capacity in comparison with that one achieved using only fine powders what could be a way to diminish production costs in this technology. Main particle size of the powder also must be taken into account due to surface area increase with a particle size reduction. For very fine powders (nanometre scale) the particle surface makes very high leading to a great increase of viscosity. This fact causes an optimal solids loading reduction in the feedstock.

Flow Index calculation

By means of the Ostwald and De Waele's power law (2) [14,15] can be described the pseudoplastic behaviour of materials, or what is the same, materials whose viscosity diminishes when the shear rate ($\dot{\gamma}$) increases. This phenomenon is due, according to some authors, to a particle and binder molecule orientation and ordering with flow [1].

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

where K is a constant. The exponent "n" is denominated flow index and provides the sensitivity degree of the viscosity with respect the shear rates variations. An exponent "n" smaller than the unit indicates pseudoplastic behaviour, increasing this nature according to n makes lower. The flow index is obtained from the slope of the resulting straight line when the shear stress versus the shear rate is represented in double logarithmic scale.

Table 3. Flow index values for powder-binder mixtures with several solids loadings.

T (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5	SOLIDS LOADING
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55%
160	0,587	0,472	0,475	0,438	0,528	0,548	0,560	0,473	0,485	-	-	-	-	-	
170	0,579	0,498	0,490	0,454	0,551	0,564	0,659	0,494	0,511	-	-	-	-	-	
180	0,618	0,506	0,508	0,469	0,566	0,583	0,561	0,510	0,546	-	-	-	-	-	
190	0,617	0,515	0,526	0,487	0,584	0,609	0,763	0,534	0,568	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58%
160	-	-	-	-	-	-	0,451	-	0,470	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	0,495	-	0,488	-	-	-	-	-	
180	-	-	-	-	-	-	0,555	-	0,515	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	0,567	-	0,535	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,790	-	-	-	-	60%
160	0,472	0,461	0,380	0,380	0,502	0,472	-	0,417	0,443	-	-	-	-	-	
170	0,489	0,452	0,400	0,396	0,524	0,498	0,591	0,428	0,468	0,806	-	-	-	-	
180	0,506	0,467	0,414	0,414	0,544	0,508	-	0,444	0,488	-	-	-	-	-	
190	0,518	0,479	0,421	0,431	0,562	0,527	0,540	0,470	0,504	0,833	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,703	0,835	0,736	0,677	0,809	63%
160	-	-	0,395	0,374	-	0,519	-	0,436	0,473	-	-	-	-	-	
170	-	-	0,383	0,364	-	0,485	-	0,408	0,459	0,764	0,966	0,787	0,799	0,832	
180	-	-	0,397	0,363	-	0,491	-	0,421	0,475	-	-	-	-	-	
190	-	-	0,381	0,379	-	0,511	-	0,439	0,470	0,762	0,837	0,854	0,818	0,845	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,658	0,884	0,602	-	-	65%
160	0,403	0,375	0,356	0,354	0,439	0,440	-	0,391	-	-	-	-	-	-	
170	0,415	0,393	0,376	0,352	0,464	0,446	-	0,400	-	0,701	0,819	0,664	-	-	
180	0,426	0,385	0,383	0,360	0,481	0,459	-	0,418	-	-	-	-	-	-	
190	0,438	0,393	0,388	0,375	0,497	0,461	-	0,440	-	0,750	0,791	0,705	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,638	0,607	0,684	0,794	68%
160	0,430	0,395	-	-	0,402	0,407	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	0,419	0,375	-	-	0,409	0,466	-	-	-	-	0,688	0,649	0,802	0,834	
180	0,441	0,385	-	-	0,423	0,495	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	0,419	0,382	-	-	0,431	0,511	-	-	-	-	0,723	0,695	0,831	0,849	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,547	0,623	-	70%
160	0,353	0,410	-	-	0,415	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	0,358	0,381	-	-	0,391	-	-	-	-	-	-	0,596	0,681	-	
180	0,365	0,392	-	-	0,405	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	0,361	0,387	-	-	0,410	-	-	-	-	-	-	0,617	0,696	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,666	0,746	73%
160	0,321	-	-	-	0,402	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	0,340	-	-	-	0,390	-	-	-	-	-	-	-	0,728	0,793	
180	0,354	-	-	-	0,403	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	0,366	-	-	-	0,403	-	-	-	-	-	-	-	0,768	0,794	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,721	0,762	75%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,751	0,796	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,772	0,831	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,739	0,792	78%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,800	0,787	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,774	0,776	

Table 3 shows the values of the flow index obtained from the bronze and Inconel feedstocks fabricated with different solids loadings at temperatures between 150°C and 190°C. As can be observed all the values are lower than the unit what indicates that the mixtures present a pseudoplastic behaviour. The “n” values are higher when the temperature is increased, being an indicative behaviour of a higher mobility of the polymeric chains which acquire a higher rearrangement easiness.

On the other hand, observing the flow index evolution with the solids loading of powder used, it is possible to be verified that the n values diminish when the powder content is increased in the mixture. This behaviour is caused because the metallic powder makes difficult the polymeric chains movement and rearrangement during the flow showing the opposite effect than temperature. Powder particles hinder the formation of weak bonds between polymer chains increasing the pseudoplastic behaviour of the powder-binder mixture. Fixing the attention in the bronze mixtures A, B, C and D it is demonstrated that an increase of the irregular powder content causes a decrease of exponent n . It is thought that the irregular powder morphology disturbs in a higher extent the movement of the polymeric chains. In this way, the flow index could be assimilated like the measurement of the disturbance produced by the solid loading on the polymeric binder system when the powder-binder mixture is submitted to a given shear rate.

Considering this, the mixture E would be the one that presents higher flow index and therefore a lower disturbance. Also it is possible to show that mixtures H and I present a lower disturbance than that one made using only irregular fine powder (D). In the same way, flow index values for Inconel feedstocks can be compared in terms of disturbance level obtaining similar results. Powder mixture 2 and 4 present a flow index higher than 1 and 3 respectively and feedstock 5 the highest. An improvement in packing capacity leads to an increase in flow index what means that the powder disturbance is lower.

Yield stress evaluation

Feedstocks can behave as solids due to weak interactions existing between the particles of the powder. This fact makes necessary to apply a stress high enough to the material begins to flow that is known as yield stress. At low solids loadings this parameter is proportional to the square of powder loading [16], while as far as the powder content is higher in the mixture it increasingly deviates from the square of powder loading [17]. In this way, yield stress of the mixture is a function of the interparticle spacing at a given temperature [18].

This parameter can be estimated using the Casson's model [19] that comes given for the expression (3).

$$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + \eta \cdot \gamma^{1/2} \quad (3)$$

where σ_0 is the yield stress. High yield stress values can be damaging for the injection process producing an incomplete filled of the mould. The yield stress values for bronze and Inconel feedstocks are shown in Table 4.

Table 4. Yield stress values [kPa] for powder-binder mixtures with several solids loadings.

T (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5	SOLIDS LOADING
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55%
160	17,30	29,27	31,53	37,73	22,75	22,69	42,68	33,06	33,57	-	-	-	-	-	
170	16,24	24,04	27,32	32,74	18,67	18,59	19,54	26,80	24,96	-	-	-	-	-	
180	12,65	21,03	23,64	28,98	15,81	16,28	32,76	23,71	20,04	-	-	-	-	-	
190	11,57	18,33	20,16	24,80	13,10	13,46	12,45	20,34	17,42	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58%
160	-	-	-	-	-	-	57,16	-	35,88	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	35,48	-	30,10	-	-	-	-	-	
180	-	-	-	-	-	-	29,51	-	25,20	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	24,23	-	22,17	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,57	-	-	-	-	60%
160	41,71	37,05	55,36	56,69	29,36	34,93	-	48,52	43,46	-	-	-	-	-	
170	35,78	36,00	46,36	49,27	24,68	28,10	41,41	39,27	35,75	1,36	-	-	-	-	
180	30,57	32,08	40,21	42,36	21,15	24,99	-	36,68	30,09	-	-	-	-	-	
190	26,27	28,42	36,43	36,80	18,24	21,02	24,33	30,95	26,52	0,88	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,32	1,40	5,99	4,62	0,86	63%
160	-	-	64,18	72,56	-	39,05	-	56,63	55,92	-	-	-	-	-	
170	-	-	53,84	65,11	-	31,61	-	50,76	44,96	3,53	0,68	3,26	1,55	0,66	
180	-	-	49,19	62,57	-	28,49	-	45,77	40,54	-	-	-	-	-	
190	-	-	50,69	54,79	-	24,42	-	39,62	41,77	2,62	0,53	1,49	1,15	0,49	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,44	2,16	17,53	-	-	65%
160	42,66	61,20	70,71	83,98	46,48	47,99	-	64,46	-	-	-	-	-	-	
170	33,52	52,49	61,32	81,51	38,35	42,26	-	58,42	-	5,96	1,75	10,00	-	-	
180	33,64	53,48	56,76	71,02	33,59	37,17	-	50,66	-	-	-	-	-	-	
190	47,47	48,99	52,55	67,74	29,75	34,60	-	43,16	-	3,38	1,26	6,68	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,31	20,95	6,80	2,27	68%
160	64,07	62,43	-	-	56,29	83,94	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	58,85	66,82	-	-	52,13	56,85	-	-	-	-	5,92	13,42	2,21	1,17	
180	45,68	61,10	-	-	45,78	46,19	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	49,24	57,07	-	-	42,35	37,10	-	-	-	-	3,69	8,69	1,40	0,68	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,82	13,93	-	70%
160	101,66	102,14	-	-	65,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	92,94	90,29	-	-	59,04	-	-	-	-	-	-	30,44	8,80	-	
180	85,28	79,02	-	-	53,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	82,40	70,79	-	-	48,78	-	-	-	-	-	-	20,97	6,33	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,38	6,18	73%
160	167,76	-	-	-	79,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	129,26	-	-	-	71,96	-	-	-	-	-	-	-	7,50	3,63	
180	115,93	-	-	-	61,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	98,54	-	-	-	59,90	-	-	-	-	-	-	-	4,61	2,44	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,16	5,07	75%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,80	2,96	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,84	1,67	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,97	14,96	78%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,30	11,37	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,91	9,30	

As can be seen in this table, a temperature increase causes in all the feedstocks a reduction of the yield stress because of the higher fluidity of the feedstock which acquires a better mobility. On the other hand, the solids loading also affect the yield stress since a higher powder content increases the viscosity which involves a higher stress to make flow the material. If the different feedstocks are compared, it must be taken into account that the yield stress changes depending on the packing capacity of the different powder mixtures but, more especially, on the interactions between the particles of powder [20]. It means that when the powder content is far away of the critical solids loading, all the feedstocks present low values of yield stress due to the powder particles interactions are low but this parameter grows very quickly when the powder content starts to be close of the critical solids loading of the feedstock.

The variation of this parameter with the powder morphology and particle size distribution is analogous to that one observed in the previous points. For bronze feedstocks, an increase of the amount of irregular powder in the mixture causes an increase of the yield stress as a consequence of the higher interaction of irregular shaped particles. If fine powders (irregular or spherical) are mixed with the coarse particle powder the yield stress value diminishes achieving an improvement with respect to use only the fine powder. Studying the values obtained for Inconel feedstocks, it is easy to see that there is a great improvement when high packing capacity powder mixtures are used. Powder blends 2 and 4 present a yield stress value lower than 1 and 3 respectively and feedstock 5 the lowest. An increase in packing capacity allows a higher amount of binder available for the material flow; therefore, fewer problems will take place during injection step.

Activation energy calculation

The activation energy is a measurement of the dependence of viscosity with temperature. This dependence has a great importance in powder injection moulding since, if it is very high, it can cause abrupt changes of viscosity during the mould filling in the injection stage that can lead to defects in the parts. High values of E_a imply a high dependence of viscosity with temperature and, therefore, they are harmful for the injection process. The relation between viscosity and temperature is like Arrhenius type if viscosity data is obtained at a constant shear rate [21], and come given for the expression 4:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(E_a / RT) \quad (4)$$

where E_a is the activation energy and R is the ideal gases constant. The activation energy is obtained calculating the slope of the resulting straight line when the logarithms of viscosity and the inverse of the temperature are plotted. The obtained values are shown in Table 5 and they were calculated at a constant shear rate of 1.000 s^{-1} . Some authors state that low viscosity and activation energy is a basic requirement in powder injection moulding [6]. Allaire et al. [22] consider that the activation energy does not have to exceed 40 kJ/mol so that the injection is not harmed by the changes of temperature that exist during the injection. As it is possible to be observed in Table 5 the values of E_a are in all

cases below 40 kJ/mol, reason why, from this point of view, all the mixtures would be good candidates to be injected.

Table 5. Activation energy values [kJ/mol] for powder-binder mixtures with several solids loadings.

SHEAR RATE (s ⁻¹)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5	SOLIDS LOADING
500	16,20	14,19	11,65	11,07	18,26	16,09	14,72	13,46	15,06	-	-	-	-	-	55%
1000	15,10	11,38	11,84	9,61	8,19	13,20	12,28	11,77	11,51	-	-	-	-	-	
5000	10,35	1,72	4,41	2,37	-7,17	7,21	-	4,02	-6,76	-	-	-	-	-	
500	-	-	-	-	-	-	11,28	-	12,26	-	-	-	-	-	58%
1000	-	-	-	-	-	-	-4,69	-	9,80	-	-	-	-	-	
5000	-	-	-	-	-	-	-	-	2,33	-	-	-	-	-	
500	15,44	13,53	12,12	11,13	12,97	12,72	-	11,19	12,30	28,06	-	-	-	-	60%
1000	11,47	11,85	8,85	7,20	11,30	11,40	-	7,44	8,53	25,37	-	-	-	-	
5000	1,13	9,40	-2,01	-4,59	4,57	3,10	-	-4,31	-3,48	19,56	-	-	-	-	
500	-	-	8,36	7,46	-	14,90	-	10,47	7,12	23,49	26,32	27,97	27,03	18,38	63%
1000	-	-	7,11	6,92	-	12,19	-	4,74	4,06	21,55	24,68	24,13	24,45	16,01	
5000	-	-	0,34	-0,30	-	2,23	-	-2,04	5,91	14,49	18,92	16,63	19,01	16,24	
500	13,14	9,71	8,86	4,52	11,86	12,01	-	9,76	-	26,58	21,03	23,19	-	-	65%
1000	11,78	10,08	7,52	8,82	9,59	10,36	-	8,06	-	23,15	20,51	20,61	-	-	
5000	-0,63	10,09	3,74	1,92	2,63	5,58	-	-5,52	-	16,07	16,04	13,79	-	-	
500	18,29	11,38	-	-	10,68	16,34	-	-	-	-	23,87	23,19	30,39	28,78	68%
1000	7,93	11,64	-	-	9,43	16,76	-	-	-	-	19,44	20,36	25,38	25,12	
5000	0,21	15,49	-	-	7,20	-0,75	-	-	-	-	15,87	14,52	18,51	20,20	
500	11,36	14,84	-	-	10,29	-	-	-	-	-	-	23,54	20,32	-	70%
1000	9,21	16,65	-	-	8,78	-	-	-	-	-	-	21,40	17,06	-	
5000	7,36	-3,29	-	-	9,11	-	-	-	-	-	-	17,55	12,64	-	
500	33,06	-	-	-	10,44	-	-	-	-	-	-	-	24,91	25,01	73%
1000	14,11	-	-	-	10,71	-	-	-	-	-	-	-	22,92	22,10	
5000	5,37	-	-	-	11,29	-	-	-	-	-	-	-	15,81	16,14	
500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,23	27,74	75%
1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,36	24,28	
5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,01	17,34	
500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34,90	21,42	78%
1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29,22	24,16	
5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,65	30,92	

As it is shown in Table 5, for all the feedstocks an increase of the shear rate causes a reduction in the dependence of viscosity with the temperature and the activation energy makes lower. The reduction of the viscosity due to the pseudoplastic behaviour of these materials at high shear rates seems to be predominant over the changes in the viscosity related with the temperature.

Comparing the values in Table 5 obtained at the same shear rate, it can be observed that the solids loading has a great effect on E_a . As can be observed, below the optimal solids loading of each kind of feedstock, as far as the amount of powder in the mixture is increased, the activation energy value diminishes. On the contrary, for powder contents above the optimal solids loading of the mixture, the activation energy values present an abrupt increase. This fact can be easily observed if activation energy values of powder-binder mixtures fabricated with different solids loading are plotted versus the powder content as it is shown in Figure 9. First, E_a diminishes when the powder content is increased up to a point from which the E_a starts to rise again very fast. The minimum of E_a appears for a powder content close to the optimal solids loading.

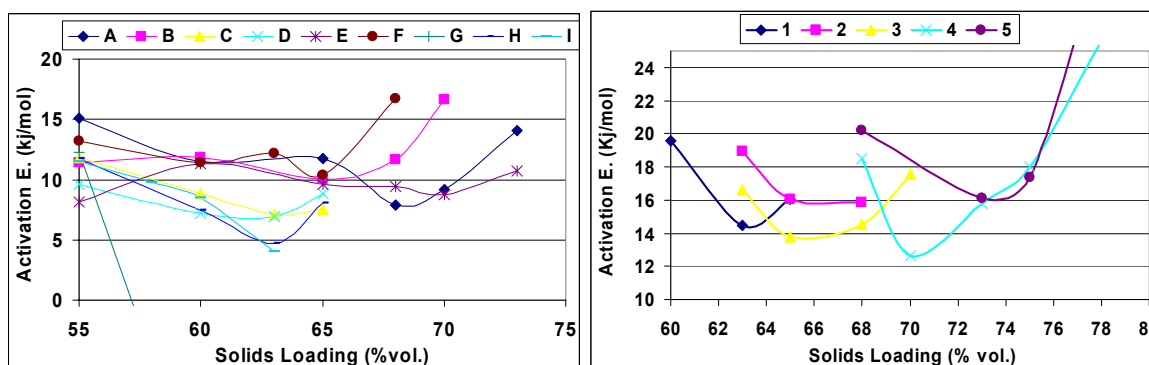


Figure 9. Activation energy variation with the powder content measured at the same shear rate for each family of powders. Left: bronze feedstocks, right: superalloys feedstocks (nomenclature of powder mixtures at Table 2).

Takahashi et al. [23] studying mixtures of zirconia and polypropylene observed that the values of E_a for binders were higher than those obtained for powder-binder mixtures. Karatas et al. [24] found the same behaviour of the activation energy studying feedstocks of steatite powder using binder systems based on polyethylene, paraffin wax and stearic acid. In this work, binder system 50% HDPE - 50% PW showed 33.3, 26.8 and 20.9 kJ/mol at shear rates of 500, 1.000 and 5.000 s^{-1} , respectively. In the same way, binder system 40% HDPE - 55% PW - 5% SA presented 34.5, 27.2 and 23.5 kJ/mol at the same shear rates. Therefore, an addition of powder to a binder system seems to cause a reduction of the temperature dependence of viscosity being this parameter higher with the free binder amount that is not covering the powder.

This behaviour can be explained taking into account the different dilation coefficient of the binder system and the metallic powder. In Figure 6 was showed the variation of feedstock viscosity with powder content. When solids loading is far away of critical value, a change of powder content in the powder-binder mixture does not cause a great variation in the material viscosity. However, when powder content is close to critical solids loading a slight variation of solids loading leads to a great change of viscosity. In the same way, a temperature variation can be taken as a solids loading variation since when temperature increase the binder system (with a higher dilation coefficient) shows a great volume expansion in comparison with the metallic powders. This fact presents the same effect on the viscosity that a powder solids reduction. Below the optimal solids loading of the feedstock, as far as the powder content is increased in the mixture, there is less amount of binder and, therefore, a temperature variation causes a lower volume expansion of the system. This explains why the activation energy decreases with the powder addition to the mixture. Once, the powder content is very close to the critical solids loading viscosity is very influenced by the amount of powder in the mixture. In this point, a temperature variation leads to a great change of the material viscosity and this explains the fast increase of activation energy that is observed in Figure 9. For this reason, the minimum of the curve can be related with the optimal solids loading of the feedstock.

The activation energy is also dependent on the powder morphology and particle size distribution as can be observed in Table 5. An increase of packing capacity in the powder leads to an increase of the activation energy value. This fact is related to the amount of free binder in the mixture as it has been explained before. For this reason, when the powder-binder mixture contains more irregular powder (that entails worse packing), there is less free binder and so E_a makes lower.

Rheological index estimation

The rheological index (α_{STV}) was created in order to compare the moulding capacity of plastic materials [25], although the use of this parameter has spread to other materials as MIM feedstocks [26]. For the determination of this parameter is necessary to know the material viscosity in the temperature and shear rate interval desired, the viscosity dependence with shear rate (flow index) and the dependence with temperature (activation energy). The rheological index calculation can be done through the following expression (5).

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta_0} \frac{|n - 1|}{E_a / R} \quad (5)$$

where $1/\eta_0$ is the reference fluidity of the material measured under conditions of constant temperature and shear rate, n is the flow index and E_a is the activation energy in these conditions. The different mixtures can be compared taking into account that as higher is the rheological index value, the material presents a better rheological features. This fact entails that low values of viscosity, flow index and activation energy give a high rheological index and, therefore, the material shows a higher moulding capacity. Data obtained from the rheological index calculation only must be compared between samples with the same chemical composition, that is, for samples fabricated with the same binder system so bronze and Inconel feedstocks values can not be compared between them.

Table 6 and 7 shows the rheological index values obtained for bronze and Inconel feedstocks at temperatures between 150 and 190°C measured for two different shear rates, 500 and 1.000 s⁻¹. The first factor affecting this parameter is the temperature. As can be seen in these tables, an increase of temperature causes an increase in rheological index due to fluidity makes higher. From this point of view, moulding stage should be carried out at temperature as high as degradation temperatures of binder components allow but other considerations must be taken in order to avoid defects appearance.

Shear rate also has influence on rheological index. If data obtained for a shear rate of 500 and 1.000 s⁻¹ are compared, it can be observed that an increase in shear rate, because of the pseudoplastic behaviour of these materials, increases the fluidity and therefore α_{STV} makes higher. This fact is beneficial for the moulding process so during the injection high values of shear rate take place.

Table 6. Rheological index values obtained at shear rate of 500 s^{-1} for several solid loadings.

T (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5	SOLIDS LOADING
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55%
160	1,55	1,85	2,14	2,31	1,37	1,46	1,09	1,82	1,61	-	-	-	-	-	
170	1,74	1,89	2,23	2,40	1,40	1,54	0,76	1,92	1,72	-	-	-	-	-	
180	1,69	2,04	2,30	2,49	1,50	1,63	1,25	2,00	1,72	-	-	-	-	-	
190	1,95	2,19	2,38	2,57	1,69	1,68	0,73	2,06	1,78	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58%
160	-	-	-	-	-	-	1,19	-	1,87	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	1,25	-	1,96	-	-	-	-	-	
180	-	-	-	-	-	-	1,06	-	2,00	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	1,19	-	2,05	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,35	-	-	-	-	60%
160	1,29	1,59	1,98	2,12	1,76	1,81	-	2,06	1,79	-	-	-	-	-	
170	1,37	1,81	2,08	2,20	1,86	1,88	-	2,19	1,83	1,88	-	-	-	-	
180	1,45	1,87	2,18	2,27	1,90	1,95	-	2,25	1,91	-	-	-	-	-	
190	1,55	1,97	2,30	2,38	1,97	2,06	-	2,30	1,99	2,13	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,52	1,27	0,77	1,47	2,62	63%
160	-	-	2,55	2,81	-	1,29	-	1,93	2,39	-	-	-	-	-	
170	-	-	2,65	2,95	-	1,56	-	2,08	2,69	1,75	0,37	0,87	1,43	2,81	
180	-	-	2,72	3,09	-	1,66	-	2,22	2,77	-	-	-	-	-	
190	-	-	3,04	3,18	-	1,72	-	2,31	2,71	2,17	2,39	0,84	1,60	3,34	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,81	0,81	0,78	-	-	65%
160	1,44	2,23	2,42	4,04	1,83	1,64	-	2,04	-	-	-	-	-	-	
170	1,65	2,18	2,39	4,22	1,87	1,75	-	2,07	-	1,07	1,61	0,92	-	-	
180	1,64	2,46	2,53	4,50	1,95	1,83	-	2,17	-	-	-	-	-	-	
190	1,72	2,54	2,68	4,17	2,03	1,96	-	2,22	-	1,08	2,44	1,02	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,11	0,63	0,86	1,04	68%
160	0,88	1,55	-	-	1,91	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	1,05	1,73	-	-	2,03	0,87	-	-	-	-	1,24	0,74	0,90	1,19	
180	1,17	1,79	-	-	2,11	0,94	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	1,23	1,96	-	-	2,20	1,02	-	-	-	-	1,53	0,87	0,97	1,54	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,96	-	70%
160	1,36	0,86	-	-	1,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	1,43	1,03	-	-	2,03	-	-	-	-	-	-	0,45	1,06	-	
180	1,49	1,04	-	-	2,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	1,65	1,19	-	-	2,22	-	-	-	-	-	-	0,57	1,27	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,67	0,76	73%
160	0,35	-	-	-	1,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	0,41	-	-	-	1,64	-	-	-	-	-	-	-	0,72	0,85	
180	0,55	-	-	-	1,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	0,58	-	-	-	1,83	-	-	-	-	-	-	-	0,86	1,14	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	0,64	75%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61	0,76	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,74	0,90	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	0,30	78%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	0,41	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	0,55	

The variation of rheological index with the solids loading depends on several factors. While viscosity increases with the powder content, the flow index makes lower therefore the deciding factor is the activation energy value. As it has been seen in the previous point, E_a usually presents a parabolic trend which causes a similar behaviour in the

rheological index. In this case, α_{STV} shows many times a maximum value for the powder content corresponding with the optimal solids loading analogous to the minimum value of activation energy.

Table 7. Rheological index values obtained at shear rate of 1.000 s^{-1} for several solids loadings.

T (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	1	2	3	4	5	SOLIDS LOADING
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55%
160	2,37	3,55	3,27	4,26	4,68	2,78	2,12	3,35	3,51	-	-	-	-	-	
170	2,69	3,61	3,38	4,36	4,84	2,88	1,92	3,41	3,50	-	-	-	-	-	
180	2,48	3,80	3,52	4,50	4,87	3,00	2,51	3,59	3,53	-	-	-	-	-	
190	2,96	4,01	3,64	4,61	4,79	3,05	1,45	3,65	3,60	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	3,83	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	3,86	-	-	-	-	-	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	3,89	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	4,01	-	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,84	-	-	-	-	60%
160	2,72	2,87	4,54	5,63	3,16	3,21	-	5,22	4,27	-	-	-	-	-	
170	2,81	3,23	4,62	5,68	3,22	3,23	-	5,39	4,27	2,46	-	-	-	-	
180	2,92	3,32	4,75	5,67	3,30	3,42	-	5,44	4,29	-	-	-	-	-	
190	3,05	3,45	4,98	5,92	3,41	3,52	-	5,44	4,45	2,72	-	-	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,03	1,57	1,14	2,00	3,54	63%
160	-	-	5,06	5,13	-	2,56	-	7,22	7,39	-	-	-	-	-	
170	-	-	4,98	5,08	-	2,95	-	7,79	7,94	2,12	0,44	1,25	1,84	3,79	
180	-	-	5,20	5,66	-	3,12	-	7,72	7,65	-	-	-	-	-	
190	-	-	5,86	5,64	-	3,26	-	7,86	8,09	2,76	2,84	1,15	2,06	4,26	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,27	1,01	1,23	-	-	65%
160	2,41	3,51	4,82	6,08	3,65	3,06	-	4,08	-	-	-	-	-	-	
170	2,54	3,50	4,72	6,72	3,66	3,26	-	4,20	-	1,59	1,99	1,37	-	-	
180	2,67	3,90	4,94	6,79	3,78	3,34	-	4,20	-	-	-	-	-	-	
190	2,81	4,05	5,23	6,96	3,88	3,56	-	4,36	-	1,57	3,01	1,51	-	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,92	1,00	1,38	1,41	68%
160	3,93	2,48	-	-	3,57	1,41	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	3,75	2,81	-	-	3,79	1,39	-	-	-	-	1,98	1,15	1,28	1,54	
180	4,33	2,89	-	-	3,89	1,39	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	4,42	3,15	-	-	4,03	1,59	-	-	-	-	2,37	1,28	1,38	1,92	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	1,60	-	70%
160	2,83	1,21	-	-	3,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	3,03	1,41	-	-	3,97	-	-	-	-	-	-	0,69	1,69	-	
180	3,15	1,57	-	-	4,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	3,31	1,68	-	-	4,27	-	-	-	-	-	-	0,85	1,96	-	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,95	1,10	73%
160	1,38	-	-	-	2,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	1,65	-	-	-	2,56	-	-	-	-	-	-	-	1,01	1,18	
180	1,49	-	-	-	2,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	1,76	-	-	-	2,90	-	-	-	-	-	-	-	1,16	1,54	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,66	0,91	75%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,78	1,04	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,97	1,17	
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	0,29	78%
160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	0,41	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,49	0,57	

The powder morphology also seems to have some influence on the rheological index value. If bronze feedstocks A, B, C and D are compared, α_{STV} makes higher when irregular powder content is increased. This fact is caused for the E_a and flow index reduction that is obtained when the amount of irregular powder is increased in the mixture in spite of the viscosity increase as result of the higher interaction of the irregular particles. This result doesn't seem to be in keeping with the real moulding capacity of the mixtures so mixtures with irregular powders present more difficulties during injection than those ones fabricated from spherical particles. This fact makes to think that, in the same way that feedstocks fabricated using different binder systems must not being compared through the rheological index, they can not either when the powder or the powders blend used in the feedstock preparation is different.

CONCLUSIONS

In this work can be demonstrated that shape and particle size distribution of the powders have a great influence on the rheological properties of the powder-binder mixtures. The use of powders with irregular morphology leads to an increase of viscosity and yield stress, and a reduction of flow index and activation energy. Irregular coarse powders used independently, exhibit the worst rheological features, but mixing them with small size particles improves the packing and, therefore, the flow behaviour. On the other hand, the use of very large particle size distributions presents advantages in front of monomodal or bimodal distributions leading to a better packing, lower viscosity and higher optimal solids loading. The yield stress showed a great growth when the powder content of the feedstocks is getting close to the critical solids loading due to the high increase of viscosity. The variation of the activation energy with the solids loading seems to follow a clear defined curve, showing a minimum value of E_a around the optimal solids loading of the powder-binder mixture studied. In this way, it is thought that E_a minimum could be another indicative parameter to determine the optimal solids loading of feedstocks. Finally, rheological index results seem to indicate that this rheological parameter only must be used in order to compare feedstocks fabricate with the same binder system and powder type.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thanks to the Spanish Government and especially to the Education and Science Ministry for the concession of the FPU grant and the program ESTRUMAT-CM (reference MAT/77) from the Comunidad de Madrid which have funded this research work as well as Fraunhofer institute in Bremen for allowing us to use its facilities.

REFERENCES

[1] R.M. German, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, 1997.

- [2] R.M. German, "The importance of particle characteristics in powder injection molding", *Reviews in Particulate Materials*, vol. 1, pp. 109-160, 1993.
- [3] S.K. Roy, D.D. Upadhyaya, R.K. Fotedar, "Metal Injection Moulding of Coarse Iron Powders", *Powder Metallurgy International*, vol. 24 (2), pp.88-90, 1992.
- [4] Guo-Jiun Shu, Kuen-Hyang Hwang, "High Density Powder Injection Molding Compacts Prepared from a Feedstock Containing Coarse Powders", *Materials Transactions*, vol. 45 (10), pp.2999-3004, 2004.
- [5] K.M. Kulkarni, "A study of MIM feedstocks made with powders of different particle sizes", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 329-340, 1990.
- [6] M.Y. Cao, B.O. Rhee, C.I. Chung, "Usefulness of the viscosity measurement of feedstock in powder injection molding", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 2, pp. 59-74, 1991.
- [7] MPIF 04:1985, "Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus", *Metal Powder Industries Federation*, 1985.
- [8] R.M. German, "Optimization of the Powder-Binder Mixture for Powder Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 51-65, 1989.
- [9] L.M. Resende, A.T. Prata, A.N. Klein, "Influence of Powder Geometry on Powder Injection Molding Process Parameters", *Materials Science Forum*, vol. 416-418, pp. 347-352, 2003.
- [10] L.V. Dihoru, L.N. Smith, R.M. German, "Experimental analysis and neural network modelling of the rheological behaviour of powder injection moulding feedstocks formed with bimodal powder mixtures", *Powder Metallurgy*, vol. 43 (1), pp. 31-36, 2000.
- [11] B.C. Mutsuddy, "Influence of powder characteristics on the rheology of ceramic injection molding mixtures", *Proceedings of the British Ceramic Society*, vol. 33, pp. 117-137, 1983.
- [12] L.V. Dihoru, L.N. Smith, R. Orban, "Experimental study and neural network modeling of the stability of powder injection molding feedstocks", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 15 (3), pp. 419-438, 2000.
- [13] R. Joseph, W.J. McGregor, M.T. Martyn, K.E. Tanner, "Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites", *Biomaterials*, vol. 23, pp. 4295-4302, 2002.
- [14] V.W. Ostwald, "Ueber die Geschwindigkeitsfunktion ver Viskosität disperser Systeme I", *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 36 (2), pp. 99-117, 1925.
- [15] De Waele, "Viscometry and plastometry", *Journal of Oil and Colour Chemists' Associatiol*, vol. 6 (33), pp. 33-80, 1923.
- [16] W.B. Russel, "A review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions", *Journal of Rheology*, vol. 24, pp. 287-317, 1980.
- [17] J.W. Goodwin, "Rheology of Ceramic Materials," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 69 (10), pp. 1694-1698, 1990.

- [18] D. Liu, W. Tseng, "Rheology of injection-molded zircona-wax mixtures", *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 1009-1016, 2000.
- [19] N. Casson, "A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing INK type", *Rheology of Disperse Systems*, pp. 84-104, 1959.
- [20] S.T. Paul Lin, R.M. German, "The influence of powder loading and binder additive on the properties of alumina injection-molding blends", *Journal of Materials Science*, vol. 29 (20), 5367-5373, 1994.
- [21] B. Huang, S. Liang, X. Qu, "The rheology of metal injection molding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 137, pp. 132-137, 2003.
- [22] F. Allaire, B. Marple, "Injection molding of submicrometer zirconia: blend formulation and rheology", *Ceramics International*, vol. 20, pp 319-325, 1994.
- [23] M. Takahashi, J. Hayashi, S. Suzuki, "Improvement of the rheological properties of the zircona/polypropylene system for ceramic injection moulding using coupling agents", *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5297-5302, 1992.
- [24] C. Karatas, A. Kocer, H.I. Unal, S. Saritas, "Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 152 (1), pp. 77-83, 2004.
- [25] F.E. Weir, "Moldability of plastics base on melt rheology", *Society of Plastic Engineers Transactions*, vol. 3, pp. 32-36, 1963.
- [26] Y. Li, B. Huang, X. Qu, "Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks", *Powder Metallurgy*, vol. 42 (1), pp.86-90, 1999.

ANEXO III

OPTIMIZATION OF METAL INJECTION MOULDING OF BRONZE POWDERS WITH IRREGULAR SHAPE

José M. Contreras*, Belen Levenfeld and José M. Torralba

Universidad Carlos III de Madrid, Materials Science and Engineering Department,
Avenida de la Universidad 30, C.P. 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

* Corresponding author. Phone: +34 916249482; fax: +34 916249430

E-mail address: jmcontre@ing.uc3m.es (J. M. Contreras)

***Proceedings of the EURO PM2005 Congress and Exhibition,
vol. 2, pp. 313-318, 2005.***

OPTIMIZATION OF METAL INJECTION MOULDING OF BRONZE POWDERS WITH IRREGULAR SHAPE

José M. Contreras*, Belen Levenfeld and José M. Torralba

Universidad Carlos III de Madrid, Materials Science and Engineering Department,
Avenida de la Universidad 30, C.P. 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

* Corresponding author. Phone: +34 916249482; fax: +34 916249430

E-mail address: jmcontre@ing.uc3m.es (J. M. Contreras)

ABSTRACT

One of the limitations of MIM as technology is the cost of the feedstock. This high cost has two different origins: on one hand the influence on the price of the licence or patent, and on the other hand the higher cost of the low size and spherical powder usually used. There are not many works exploring the limits of MIM technology using higher sizes and particles with irregular shapes. In the present work, the applicability of an irregular powder, which is five times cheaper than an usual one for MIM, has been investigated. To carry out this study, bronze 90/10 parts have been fabricated by PIM using spherical powder under 22 μm (conventional MIM powder), and irregular powder under 45 μm (water atomized) and mixtures of both powders. In this way, the influence of the powder shape in the mixtures viscosity and in the densification of the parts, that is intimately connected to the mechanical properties, was analyzed.

Keywords: MIM, bronze, irregular powders

INTRODUCTION

Powder injection moulding (PIM) is an alternative process to manufacture P/M parts. It is inspired by the polymer injection process allowing the fabrication of small, complex, near-net-shaped components at a good prize. Due to the increasing competition between MIM manufacturers, several works have appeared in the present time with the aim of diminishing the process cost for metals usually used in MIM as stainless steel or iron but there is not information for others materials that also can be fabricated by MIM. One of the factors that increase the MIM component price is the use of low size and spherical powder, characteristics which are known to be quality attributes expected from PIM powders [1]. Studies have shown that small size and spherical shape are not indispensable to attain good properties and the use of irregular powders, economically much better, can lead to components with density and mechanical properties as good as those of components fabricated with fine and spherical powders [2-3] or even as wrought

material [4]. Therefore the use of irregular or coarse powder can be one key factor to save costs.

In this work, bronze 90/10 parts were fabricated with the same binder by MIM using an irregular water atomised powder, a conventional MIM powder (gas atomised) and also mixtures of both powders. The aim of this study is to research and to compare the processing and the properties of MIM compacts made from spherical and irregular powders to see how the powder shape/size affects each process step.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The particle characteristics and chemical composition of the gas and water atomised 90/10 bronze powders used in this study (supplied by Osprey Metals Ltd and Pometon respectively) are given in Tables 1 and 2. The water atomised powder has bigger size and narrower particle size distribution than the gas atomised one.

Table 1. Particle characteristic of bronze powders

	G/A	W/A
Production method	Gas Atomised	Water Atomised
Shape	Spherical	Irregular
Particle size (μm)		
>22	19.9%	60%
>45	0.1%	20%
>63	0%	5%
Aparent density (gr/cm^3)	4,25	3,2
Pycnometer density (g/cm^3)	8,85	8,82

Table 2. Chemical composition

	Cu	Sn	P
G/A	89,5	10,3	0,2
W/A	90	10	-

Table 3. Proportion of each powder in the different blends

Blend	A	B	C	D
G/A (%vol)	100	67	33	0
W/A (%vol)	0	33	67	100

The shapes of the powders, observed using scanning electron microscopy (SEM), are shown in Figure 1 (a) and (b). The gas atomised powders are totally spherical in comparison with water atomised ones that present a rounded and irregular morphology.

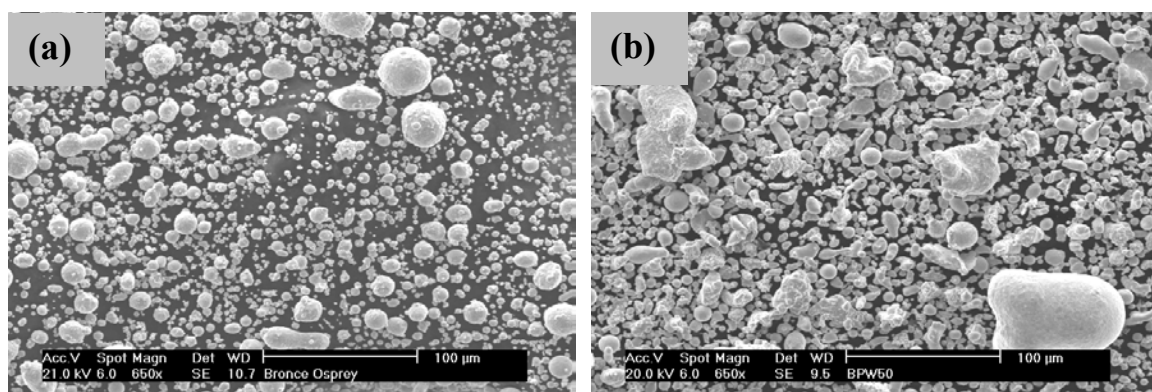


Figure 1. Scanning electron micrographs of a) gas atomised and b) water atomised bronze 90/10 powders.

In order to study the influence of the irregular powder on the processing four blends were prepared mixing different amounts of both powders as seen in Table 3. The different powder blends were mixed with a wax-polyethylene binder (50/50 %vol.) in a 252P

ThermoHAAKE internal mixer at 170°C for 30 minutes. Torque measurements were very useful to determine the solid loading for the different blends which were estimated to be 68%, 65%, 63% and 60% by volume for blends A, B, C and D respectively. In this proportions, feedstocks A, B, C and D were fabricated in a ThermoHAAKE twin screw extruder at 170°C and then injection moulded into a toroidal cavity to fabricate green parts. Thermal debinding was driven in a nitrogen - 5% hydrogen atmosphere with different time/temperature cycles, since each feedstock needed a different heating rate to obtain brown parts without defects (the maximum temperature always was 450°C but the total time changed from 307 minutes for feedstock A to 531 minutes for feedstocks C and D, depending on the heating rate used in each cycle). Residual carbon content from the debinding was analysed using a carbon analyzer Leco CS-200. Brown parts were sintered in a N₂-10%H₂-CH₄ atmosphere between 800-860°C for 30 minutes at heating rate of 10°C/min.

For the sintered material characterization the dimensional change during the sintering cycle was measured. The densities were determined by Archimedes water immersion method. The Brinell hardness was also measured to see what the mechanical properties progression is when the powder shape and the sintered temperature change. At the end, samples were polished and etched with a FeCl₃/HCl/ethanol solution at room temperature to expose the pores and internal microstructure.

RESULTS

Figure 2 shows the final torque after mixing different feedstocks at 170°C for 30 minutes. Feedstocks made with gas atomised powder present lower viscosity than that fabricated with water atomised one, therefore a higher solids loading can be mixed. When the proportion of water atomised powder is increased in the blend the viscosity also increases and the optimal solids loading decreases. All the curves present a maximum after which the viscosity starts to decrease due to the fact that the binder can not coat all the powder and some powder is free.

Green parts were injection moulded from feedstocks A, B, C and D to perform a detailed study of the processing. The time and heating rates required to eliminate binder in green parts fabricated from gas and water atomised powder were different in such away that binder elimination was longer for feedstocks with irregular powders, increasing the time and decreasing the heating rates with the irregular powder content to avoid defects on the parts surface took place. Figure 3 shows that residual carbon content decreased with the gas atomised powder content as feedstocks A, B, C and D had 0.025%, 0.036%, 0.055% and 0.065% by weight respectively at 450°C.

After that, brown parts were sintered in a controlled atmosphere furnace to make final components. Figure 4 gives the shrinkage of the different materials. Feedstock D presents the highest shrinkage for every temperature (achieving 36% at 840°C), and feedstock A

the lowest. This is due to the different solids loading of each feedstock and, therefore, to the higher green density of the gas atomised injection moulded compacts.

Densification curves of the sintered parts can be seen in Figure 5. It was found to be 95 % in feedstocks A and B at 820°C and 840°C respectively. A bit lower densification was found in feedstocks C and D (94.5% and 93.8% respectively) at 840°C. In general, the gas atomised powder shows an earlier and higher densification than water atomised one. Figure 6 shows the Brinell hardness for the compacts. Parts fabricated with only gas atomised powders have the highest hardness from 800°C to 840°C and this does not present almost variation between those temperatures. This material achieved 80 HB at 820°C but it quickly lost the mechanical properties and hardness at 860°C.

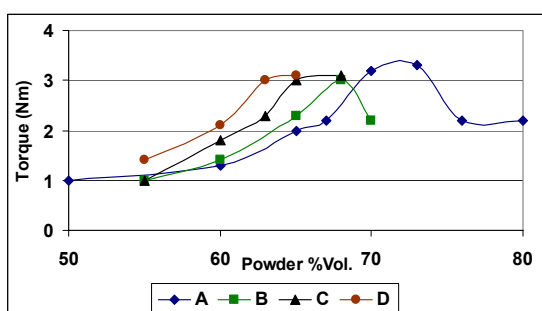


Figure 2. Variation in the final torque of the different feedstocks after mixing at 170 °C for 30 min.

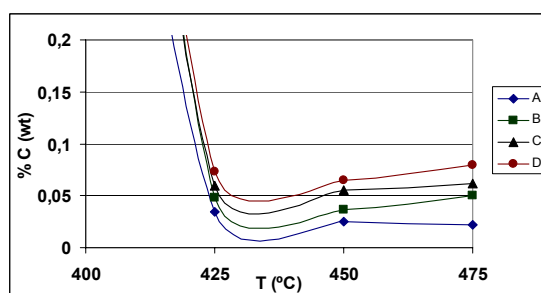


Figure 3. Variation in the carbon content after debinding at different maximum temperatures.

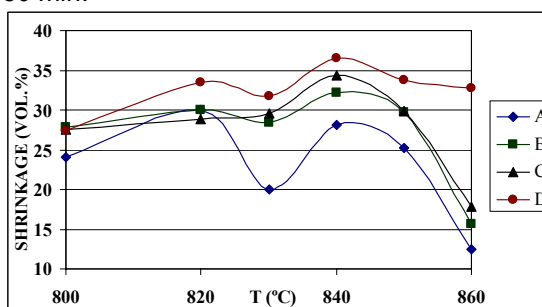


Figure 4. Volume change after sintering of the parts fabricated with different feedstocks.

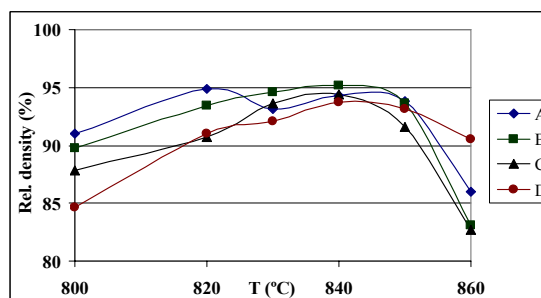


Figure 5. Relative density of the parts fabricated with different feedstocks and sintered at several temperatures.

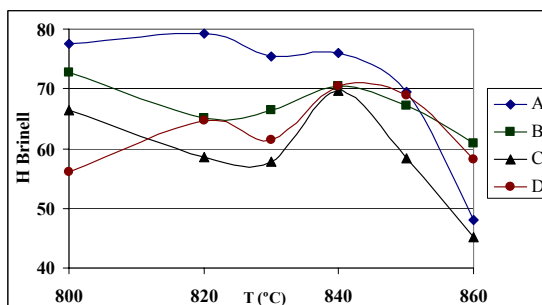


Figure 6. Brinell hardness of the parts fabricated with different feedstocks and sintered at several temperatures.

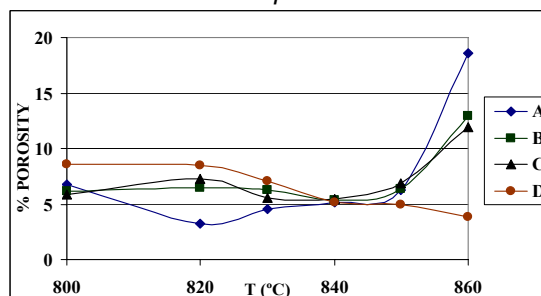


Figure 7. Porosity percentage of the parts fabricated with different feedstocks and sintered at several temperatures.

Parts fabricated from feedstock C presented the worst mechanical properties in almost all the temperature range. However, B, C and D components have the same highest hardness (70 HB) at 840°C. It can be seen in Figure 7 porosity follows the opposite trend than hardness. From 800 to 840°C parts made with only spherical powder show less porosity than the others. Above 840°C, parts fabricated with only irregular powder become less porous than the rest of samples. Figure 8 shows the optical micrographs of the components obtained from feedstock A, B, C and D sintered at 800°C and 840°C before they were etched to expose their microstructures. All the samples show small and rounded porosity at 800°C and the pore size increases with temperature as can be seen in the micrographs. It was found that parts made only from gas atomised powder had the minor porosity at 820°C, at which the coalescence of the pores starts. Parts made only from irregular powder show the minor porosity at 840°C and maintain a similar pore size at higher temperatures. Figure 9 presents the four material microstructures at 840°C. It can be seen that sintered components from feedstock A have a bigger grain size than those fabricated from feedstock D.

DISCUSSION

The aim of this work is to compare the behaviour of two powders, one gas atomised and the other water atomised, in the processing by MIM. From Figure 1 and Tables 1 and 2 it can be seen that both powders have the same chemical composition but different particle morphology and particle size distribution that will lead to differences in the processing capability by MIM.

In the first place, mixes from irregular powders have higher viscosities than those made from spherical ones as more amount of binder is required for covering an irregularly shaped particle. Besides the irregular particles have a high interaction with the other particles resulting in an increase in the mix viscosity and a lower packing capacity [5]. Figure 2 shows that when the irregular powder content is increased, the amount of binder needed to have the same viscosity increases. The consequence is the solids loading reduction in the feedstock prepared with irregular powder resulting in a lower green density.

The powder shape and size had a big influence in the debinding step [6]. The results showed that a longer time and a lower heating rate were needed to obtain brown parts without defects from irregular powders. It could be expected that a low solids loading involve broader channels and better binder elimination during heating but this statement seems not to be true. A gas atomised powder, even if more compacted, has less contact between particles allowing the binder to leave the part more easily. Components fabricated from irregular powders need more time to create exit channels: hence the heating rate at the beginning of the temperature cycle must be slower than for the spherical powder. Residual carbon content after thermal debinding was found to have a high influence on sintering in all parts. Above a critical carbon content (if the debinding temperature was lower of 450°C), sintering is inhibited and gas and water atomised

bronze powders were not able to link between them resulting in components made of free powder. If it is taken into account that carbon has a very limited solubility in Cu, Sn and bronze, the responsible of the inhibited sintering can be the presence of carbon covering the particles of powder that acts as a physical barrier to sintering. As can be seen in Figure 3, residual carbon content is affected by powder shape and it increases with the irregular powder content. This is due to when the powder has irregular shape the path that the polymer has to travel to leave the part becomes longer and more tortuous and its elimination is more difficult.

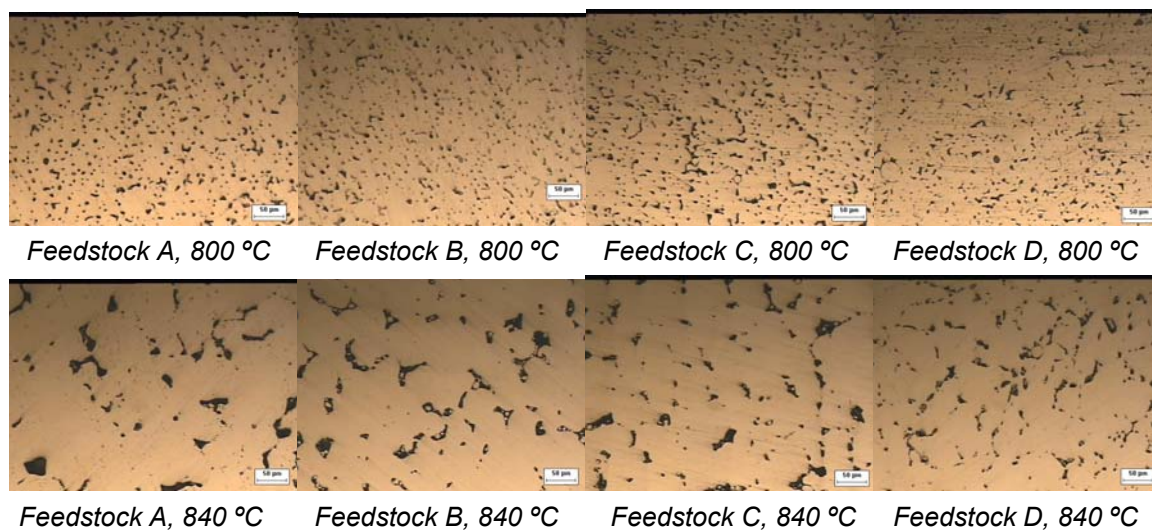


Figure 8. Optical micrographs of parts fabricated from feedstock A, B, C and D and sintered at 800°C and at 840°C.

As we have seen before, an irregular morphology of the powder involves a low packing density and, therefore, lower green densities in the injection moulded green components. Some authors suggest that a poor packing of the powder could lead to broad pore size distribution that is damaging for the sintering step [7]. In this case, the low packing density of water atomised powder does not seem to change the sintering process of this material since almost the same densification has been attained with gas and water atomised powders. It can be seen in Figure 5 that the difference between the higher densification in gas and water atomised bronze powder is only 1.2%, that can be due to the bigger mean particle size of water atomised powder. The same conclusion can be obtained from Brinell hardness and porosity measurements (Figures 6 and 7). It was seen that the optimal sintering temperature for gas atomised powder is 820°C, achieving the higher densification, hardness and lower porosity. For all mixtures with water atomised powder this temperature was found to be 840°C. This could be due to the gas atomised powder has lower average particle size than the water atomised one resulting in a bigger surface area and, hence, in a faster sintering and densification of the parts although BET measurements must be done in the future to corroborate it. This fact can be observed in micrographs shown in Figures 8 and 9 where the grain and pore size of the spherical

powder compact is bigger in comparison with the irregular one because grain growth and a higher pores coalescence have happened at 840°C.

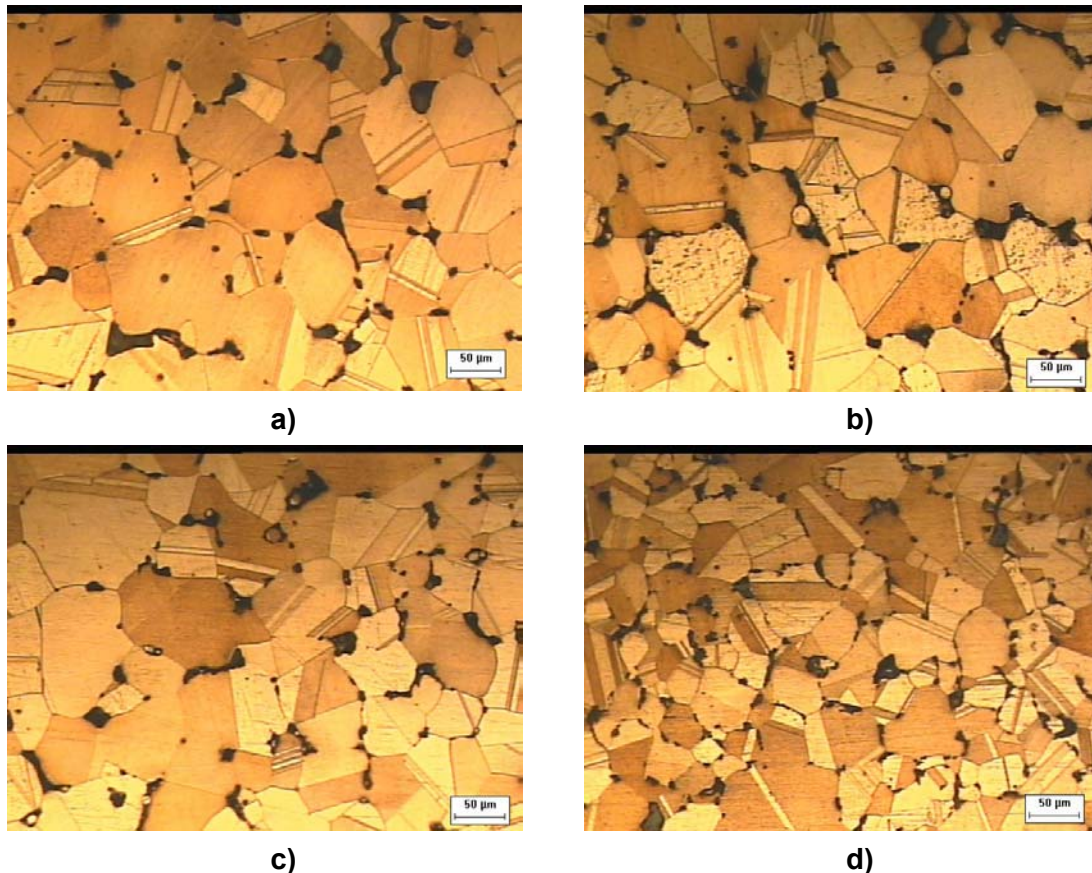


Figure 9. Optical micrographs of parts fabricated from: a) feedstock A; b) feedstock B; c) feedstock C and d) feedstock D at 840 °C in a $N_2-10H_2-CH_4$ atmosphere.

CONCLUSIONS

The processing by MIM of four blends from two different bronze powders, gas and water atomised, was carried out in order to determine the influence of the powder shape/size on the different processing steps of this material. The results suggest that:

1. Good microstructures and mechanical properties can be attained in components fabricated by MIM from gas and water atomised bronze powders achieving 95% and 93.8% in relative density and 80 HB and 70 HB in Brinell hardness for spherical and irregular powder respectively.
2. Water atomised powders shown higher difficulties in mixing and debinding because of the lower packing density and higher interaction between irregular particles. Lower heating rates at low temperatures were needed to create exit channels and allow the binder exits avoiding defects taking place.
3. The faster densification in gas atomised powders could be due to the smaller average particle size since it provides a major surface area that is the driving force in the sintering

step. All bronze powder mixtures showed that residual carbon content has a big influence on the sintering process and above a critical carbon content sintering is inhibited.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thanks to the Spanish Government for the Grant MAT 2003-03376 which has funded this research work.

REFERENCES

- [1] R.M. German, "The importance of particle characteristics in powder injection molding", Reviews in Particulate Materials, vol. 1, pp. 109-160, 1993.
- [2] M. Blomacher, "Cost Reduced Feedstocks for Metal Injection Molding", Advances in Powder Metallurgy, pp. 341-358, 1990.
- [3] R.P. Koseski, P. Suri, N.B. Earhardt, R.M. German, "Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering", Materials Science and Engineering A, vol. 402, pp. 341-348, 2005.
- [4] A. Nylund, T. Tumberg, H. Bertilsson, E. Carlstrom, I. Olefjord, "Injection molding of gas and water-atomized stainless steel powders", International Journal of Powder Metallurgy, vol. 31 (4), pp. 365-373, 1995.
- [5] R.M. German, Injection Molding of Metals and Ceramics, Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [6] H. Miura, H. Gondou, "Effects of Powder Characteristics on the Metal Injection Molding Process of High Speed Steels", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, vol. 40 (5), pp. 479-483, 1993.
- [7] J. Zhao, M.P. Harper, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores", Journal of the American Ceramic Society, vol. 71, pp.113-120, 1988.

ANEXO IV

FABRICATION OF BRONZE COMPONENTS BY METAL INJECTION MOULDING USING POWDERS WITH DIFFERENT PARTICLE CHARACTERISTICS

José M. Contreras¹, Antonia Jiménez-Morales², José M. Torralba³

Universidad Carlos III de Madrid

Materials Science and Engineering Department

Avenida de la Universidad 30, 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

Phone: +34 916249482; Fax: +34 916249430

¹jmcontre@ing.uc3m.es, ²toni@ing.uc3m.es, ³torralba@ing.uc3m.es

Enviado a la revista Materials Science and Engineering A en octubre de 2008.

FABRICATION OF BRONZE COMPONENTS BY METAL INJECTION MOULDING USING POWDERS WITH DIFFERENT PARTICLE CHARACTERISTICS

José M. Contreras¹, Antonia Jiménez-Morales², José M. Torralba³

Universidad Carlos III de Madrid

Materials Science and Engineering Department

Avenida de la Universidad 30, 28911, Leganés (Madrid), SPAIN

Phone: +34 916249482; Fax: +34 916249430

¹jmcontre@ing.uc3m.es, ²toni@ing.uc3m.es, ³torralba@ing.uc3m.es

ABSTRACT

MIM technology is an alternative process for fabricating near net shape components from metallic powders. Powders usually used in MIM are gas atomised powders with small size ($< 20 \mu\text{m}$) and spherical shape. This kind of powder provides good properties of flow during injection and high sinterability but its cost is much higher in comparison with water atomised one. The aim of this work is to study the possibility of changing partially or totally spherical powder by an irregular and/or coarse one that is cheaper than the former.

In order to carry out this study, bronze 90/10 powder blends were made by mixing three different types of powder: gas atomised spherical powder (usual MIM powder $< 22 \mu\text{m}$) and two water atomised irregular powders (size $< 35 \mu\text{m}$ and $< 140 \mu\text{m}$). These blends were obtained by using only two types of powder in each mixture with the following volume proportions (100/0, 67/33, 33/67, 0/100). After that, different powder blends were mixed with a binder system based on HDPE and paraffin wax (PW) to fabricate feedstocks from which green components were moulded.

The influence of the particle size and morphology of the powder on the MIM process was evaluated for debinding and sintering stages comparing the behaviour of the different powder mixtures. Mechanical properties of the sintered parts as hardness and flexural stress were measured to characterize the final materials.

The addition of irregular and/or coarse powder was found to affect the moulding process, although good densifications and mechanical properties were obtained in the sintering step. Therefore it could be a promising way to diminish production costs in this technology.

INTRODUCTION

Metal injection moulding is a PM fabrication route that has been demonstrated to be advantageous for the production in large scales of small components with complex morphologies. In these cases, MIM technique allows to reduce production costs avoiding machining steps, material loss and providing a full dense product with a more homogenous microstructure. New materials and applications appear everyday as

candidates to be fabricated through the MIM technology. In most of these applications the main limiting factor for using this production method is the high cost of raw materials, in particular the spherical fine powders with a particle size of less than 20 μm commonly used in MIM since these features are beneficial for the process [1]. This fact makes necessary that the part geometry was sufficiently complex to provide a cost saving in front of the rest of technologies.

As a consequence, if MIM is wanted to spread towards more applications, it is necessary to study how can be diminished the production costs. One alternative due to the nature of this technology is looking for a higher automation of the process trying to reduce human costs. To find new binder systems innocuous for the environment that allow faster debinding can also be very helpful, as well as improved debinding techniques. The greatest cost reduction can be obtained diminishing production costs of gas atomised metal powders or, as alternative, changing this powders for others with a lower price. Irregularly shaped powders, although they are cheaper, are not desirable due the high interaction between particles that involves low packing, and it makes necessary more amount of binder to cover the particles of powder [2]. This reduction in the solids loading is damaging for the sintering steep since the sintered part shrinkage increases, making it difficult to maintain good dimensional control. The size of the medium powder particle used in MIM does not exceed 40 μm because coarser powders present low sinterability.

In spite of that, some authors have reported an improved method of packing the powder, mixing coarse and fine powders to obtain densifications and mechanical properties of the same range as those obtained using only a spherical fine MIM powder [3,4]. Other studies have shown that small size and spherical shape are not indispensable to attain good properties and the use of irregular powders, economically much better, can lead to components with density and mechanical properties as good as those of components fabricated with fine and spherical powders [5,6] or even as wrought material [7]. Therefore the use of irregular or coarse powder can be one key factor to save costs.

In order to perform this study, bronze 90/10 powder mixtures were made from two irregular water atomised powders with different particle size and a conventional MIM powder (gas atomised) and also mixtures of these powders. These powder blends were mixed in an internal mixer with the binder system using different solids loading to establish the optimal powder content for each powder blend. After that, feedstocks were prepared and moulded by injection to fabricate green parts. Finally, debinding and sintering were carried out and mechanical properties of final products were evaluated with the aim of investigating and comparing the processing and the properties of MIM compacts made from powders with different particle shapes and sizes.

EXPERIMENTAL

As it has been mentioned before, three different kinds of 90/10 bronze powder have been used during the development of this research. Table 1 shows some features of the

powders as production method and particle size and shape, as well as, theirs chemical composition.

Table 1. Bronze powders features and chemical composition

Powder name	Production method	Particle shape	Particle Size (μm)			(S _w) Width of distribution	Picnometer density (g/cm^3)	Chemical composition (%wt.)				
			D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀			Cu	Sn	P	C	O
OSP	Gas-atomised	Spherical	3.88	9.05	18.79	3.74	8.75	89.5	10.3	0.2	0,003	0,62
W50	Water-atomised	Irregular	5.43	13.18	32.46	3.3	8.82	90	10	0	0,04	0,27
W100	Water-atomised	Irregular	31.46	75.71	131.8	4.11	8.82	90	10	0	0,002	0,07

As can be seen in the previous table, one of the bronze powders is spherical shaped gas atomized and two of them present irregular shape (water atomized). Powders named OSP and W50 have a similar size that is inside the recommended values for MIM whereas powder named W100 is bigger. The particle morphology and size of the powders is shown in Figure 1 where SEM images of each powder are shown. Below the pictures, the figure shows the particle size distributions of each powder measured by laser beam scattering of an aqueous solution of dispersed powder.

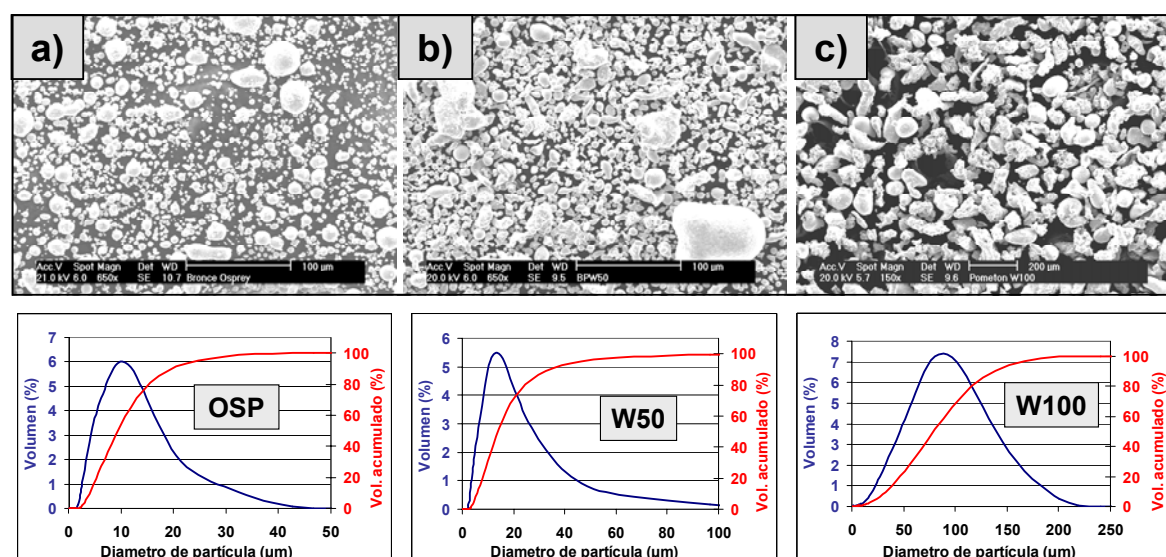


Figure 1. SEM images of the used 90/10 bronze powders: a) OSP (650X), b) W50 (650X) and c) W100 (150X) and the particle size distribution of the bronze powders.

The influence of the particle shape and size of the powder on the processing by MIM was evaluated preparing nine powder blends by mixing different amounts of the different powders in the proportions presented in Table 2. Only two types of powder were used to fabricate each mixture as it is shown in this table to try identifying how particle size and shape affect the process. All powder blends were prepared in a planetary mixer during 30 minutes.

The apparent and tap density of all mixtures was evaluated according to the MPIF 04:1985 and MPIF 46:1986 standards [8,9]. Figure 2 shows the tap and apparent density values obtained for the nine bronze powder blends studied.

Table 2. Bronze powder mixtures obtained mixing powders OSP, W50 and W100.

Blend	A	B	C	D	E	F	G	H	I
OSP	100	67	33	0	67	33	0	0	0
W50	0	33	67	100	0	0	0	67	33
W100	0	0	0	0	33	67	100	33	67

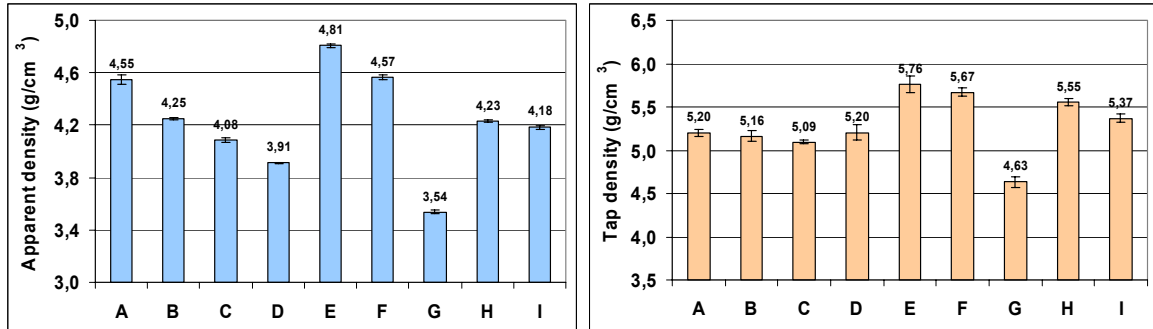


Figure 2. Apparent and tap density of the nine bronze powder blebs.

Apparent density of the powder seems to be influenced by particle size and shape of the powder. Comparing the apparent values of powder blends A, B C and D, it can be noted that the addition of irregular particles causes a packing capacity reduction. At the same time, irregular powder content doesn't affect tap density values. This fact is due to the higher improvement in packing of irregular powders achieved through the vibration that helps particles to move and taking up the empty space. On the contrary, blends E, F H and I obtained mixing fine and coarse powders in different proportions lead to an improvement in apparent and tap density independently of whether the powder is spherical or irregular shaped so the packing capacity of the powder blend makes higher. Mixture G containing only irregular coarse powder shows the lowest apparent and tap density values in comparison with the rest of powder blends. This is due to the higher free space existing between coarse particles in comparison with small ones.

All powder blends were mixed with a wax-polyethylene binder (50/50 %vol.) in a 252P ThermoHAAKE internal mixer at 170°C for 30 minutes. The optimal solids loading of the different powder mixtures were determined by torque rheometry following the mixture torque evolution during the mixing process. The values obtained are shown in Table 3.

Table 3. Critical and optimal solids loading determined by torque rheometry for all bronze mixtures.

FEEDSTOCK	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Critical solids loading (vol.%)	70-73	68-70	65-68	63-65	73-75	68-70	63-65	63-65	63-65
Optimal solids loading (vol.%)	68	65	63	60	68	63	58	60	58

In these proportions, nine feedstocks were fabricated in a ThermoHAAKE twin screw extruder at 170°C and then injection moulded to fabricate green parts. Next, flexural stress of the green parts was determined using the three points bending flexural test.

Debinding of the parts was carried out in two steps: first, solvent extraction in hexane of the paraffin wax was studied in order to establish the optimal conditions to carry out the process. Once done this, thermal debinding was driven in a hydrogen atmosphere to 600°C at heating rate of 1 °C/min to ensure that brown parts from all feedstocks were free of defects. A sintering study was done in hydrogen atmosphere between 800-870°C for 60 minutes at heating rate of 10 °C/min. Figure 3 presents an image of a green (top), brown (centre) and sintered components (bottom) fabricated from feedstock A. As can be observed during the process an important shrinkage takes places and the sintered part acquires metallic brightness.



Figure 3. Green, brown and sintered components fabricated from feedstock A.

For the final material characterization, the shrinkage of the different components during the sintering cycle was measured. The densities were determined by Archimedes water immersion method while porosity was evaluated using an image analyzer device. The Brinell hardness and flexural stress were also measured to study the progression of the mechanical properties following the change in the particle shape and size of the powder and the sintered temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

A) Green components strength

After moulding the nine feedstocks, the bending strength of the green components was determined using the three points bending flexural test. Figure 4 shows the flexural stress values of the components fabricated from all feedstocks. Results obtained for components A, B, C and D indicate that the addition of irregular particles does not have a clear effect on the green strength. On the contrary, increasing the coarse powder content in the mixture causes a reduction of the flexural stress. As can be observed, component G fabricated only with coarse powder presents the lowest strength. Components E, F, H, I show a progressive reduction of the strength with the increase of coarse powder content independently whether the powder is spherical or irregular shaped. This behaviour is due

to the existence of tiny cracks in the contact points between particles so the larger is the powder size, the longer are these cracks with the consequent reduction of mechanical properties. Therefore, the strength of green components seems to be more affected by the particle size of the powder and the morphology is a less important factor. Maximum flexural strain of the parts was situated between 2% and 3% in all cases demonstrating the brittle nature of these materials. The values obtained are in line with bibliography for a similar binder system [10].

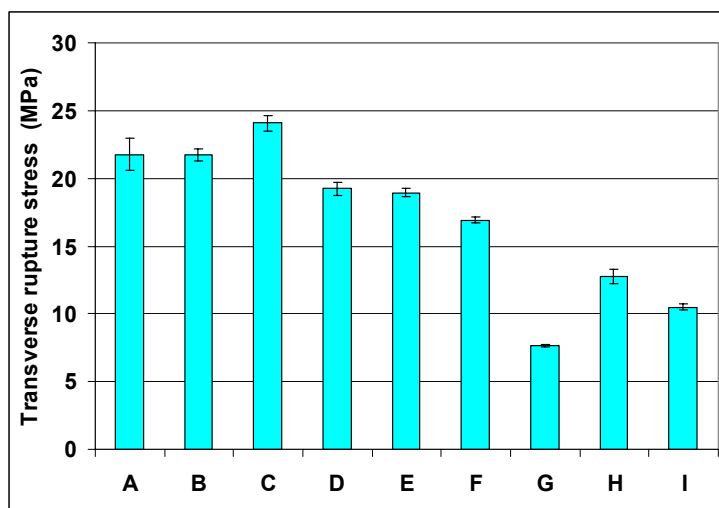


Figure 4. Transverse rupture stress of the green components measured using the three points bending flexural test.

B) Debinding stage

Debinding of the components was carried out using a solvent extraction step followed of thermal debinding. Solvent debinding is important since it allows creating open porosity in green parts removing one or more constituents of the binder system. During the thermal debinding step, gases are created as a consequence of binder degradation and the accumulation of them inside the green parts can lead to defect appearing as blisters. Channels created by the solvent allow gases from the thermal decomposition to leave the part easily and thermal debinding can be carried out faster avoiding defect creation. This is the reason why solvent extraction conditions must be studied for the determination of the temperature and time needed to eliminate the soluble binder.

In this work, hexane was chosen as solvent to eliminate the paraffin wax. The temperature used in the process was 60°C being below the boiling point of the hexane. For these conditions, the time necessary for wax extraction was evaluated for the different feedstocks. Figure 5 presents the wax loss during solvent debinding for bronze feedstocks made with spherical and irregular fine powders (A, B, C and D). As can be observed at short times, the wax extraction is faster for spherical powders and it makes slower when irregular powder content is increased. Identical results were obtained by Miura et al. [11] studying the solvent debinding process of high speed steel compacts fabricated from irregular and spherical powders. That fact is due to the longer distance that binder must

travel to leave the part when particles present irregular morphology. Spherical particles provide straight paths and wax can be removed more easily. At long times, the wax loss in all cases is greater than 93% which ensures that open porosity through the parts has been created.

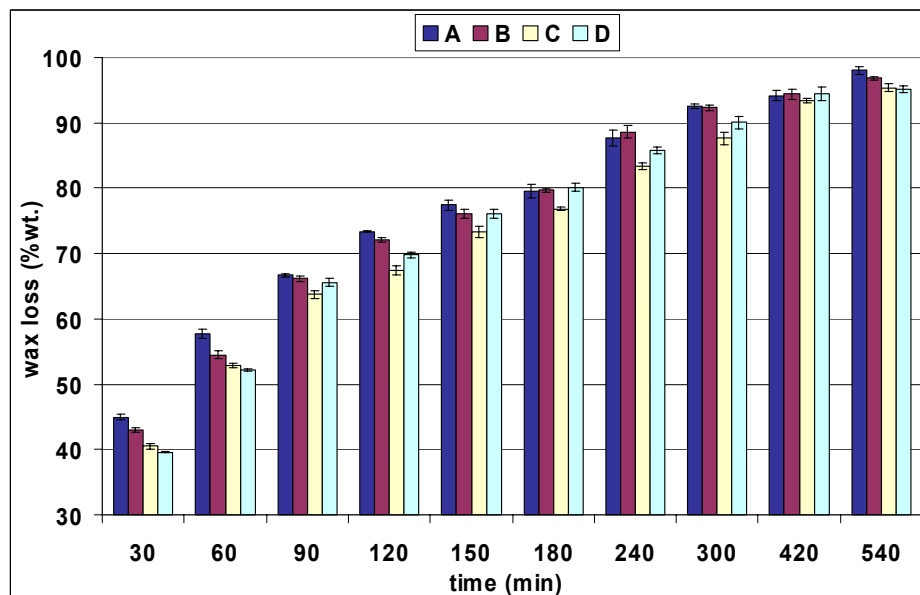


Figure 5. Wax loss during solvent debinding for bronze feedstocks made with spherical and irregular fine powders (OSP and W50).

Figure 6 shows the wax loss during solvent debinding for the feedstocks made mixing spherical fine and irregular coarse powders (A, E, F and G). Components fabricated with coarse powder (G) show a faster elimination in comparison with those ones fabricated from fine powders. The bigger free space existing between coarse particles and the lower contact points between particles make easier the solvent to enter inside the parts increasing the permeability [12]. On the contrary, mixtures E and F obtained mixing both powders present a slower extraction in front using only fine or coarse powder. When the free space between coarse particles is filled by the fine powder the packing of the powder mixture is noticeably increased. This fact causes the large channels disappearance making much slower the wax elimination. This effect does not appear at long times over 9 hours when for the four feedstocks almost the totality of the wax has been removed and exit channels are well created in the samples.

Finally, the wax extraction for bronze feedstocks made with fine and coarse irregular powders (D, H, I and G) is presented in Figure 7. As can be observed, wax removing is faster as far as the coarse powder content is increased in the feedstock. In this case, the packing increase as result of mixing irregular powders with different sizes does not seem to slow down the extraction process. The study showed that a time of five hours is necessary to remove at least the 90% of wax for all feedstocks with the exception of feedstock G for which are necessary four hours.

Once eliminated the wax from the components thermal debinding was carried out in hydrogen atmosphere at 600°C during one hour at heating rate of 1°C/min. Brown parts obtained were free of defects and presented a gold colour as it is shown in the picture in Figure 3 (centre).

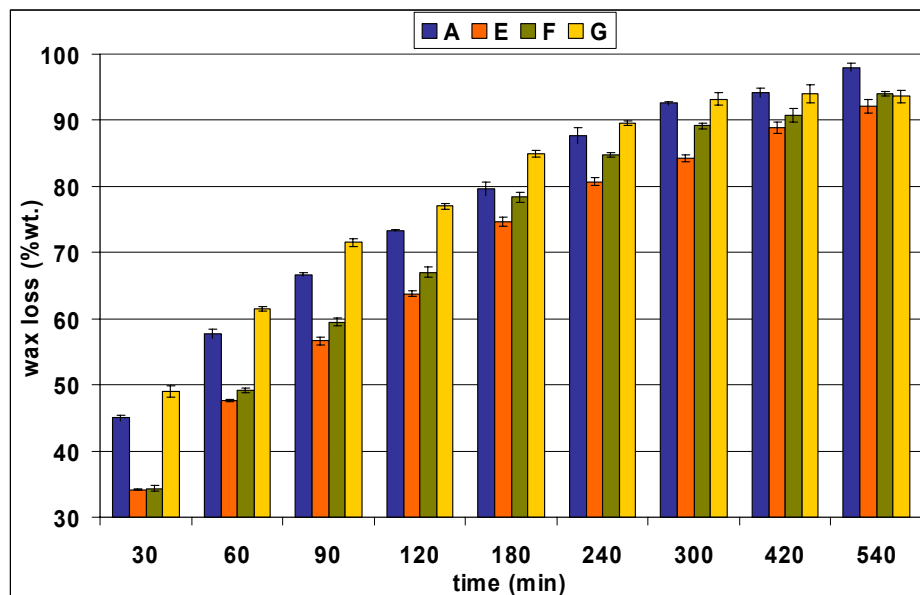


Figure 6. Wax loss during solvent debinding for bronze feedstocks made with spherical fine and irregular coarse powders (OSP and W100).

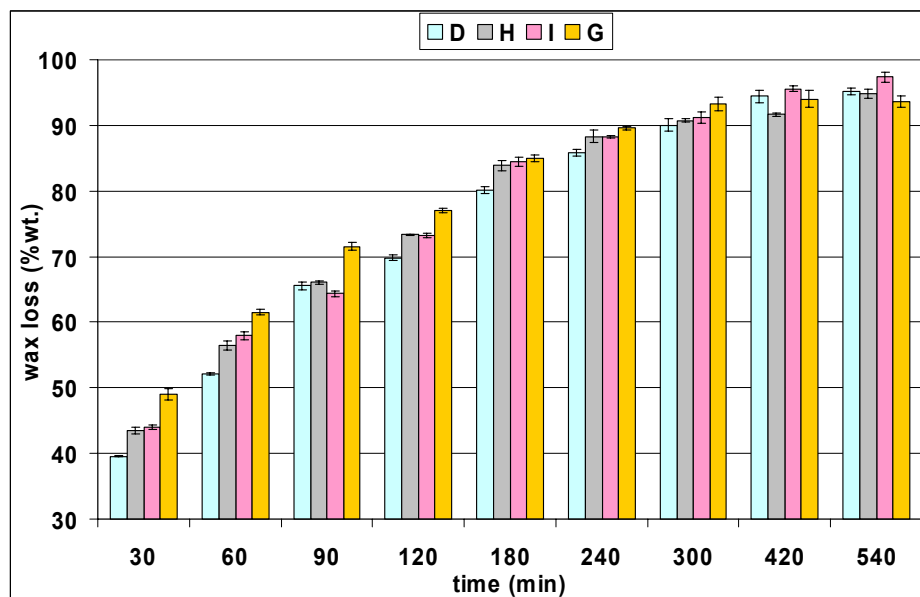


Figure 7. Wax loss during solvent debinding for bronze feedstocks made with fine and coarse irregular powders (W50 and W100).

C) Sintering stage

Sintering was performed in hydrogen atmosphere during one hour at temperatures between 800°C and 870°C using a heating rate of 10°C/min. Metallic components were

obtained (Figure 3 bottom) for all feedstocks without defects appearance. Carbon and oxygen contents of sintered parts were determined at 800°C and 870°C as it is shown in Figure 8. As it can be observed in this figure the carbon and oxygen contents increase for mixtures containing powder W50 (B, C, D, H and I) although the level of both of them is acceptable. In Table 1 carbon and oxygen contents of the bronze powders used in this work are shown. Powder OSP due to its small particle size, presents the highest oxygen content. Powder W100 with a coarser particle size has less particle surface and therefore oxygen content is low. It is noted that carbon and oxygen contents make lower when sintering temperature is increased from 800°C to 870°C due to the better reduction at high temperatures. Powder W50 shows the highest carbon content in its chemical composition so feedstocks made with this powder presents a higher powder content after debinding and sintering. Only a small amount of carbon coming from the binder system remains in the different components after sintering in hydrogen as it is shown in the figure.

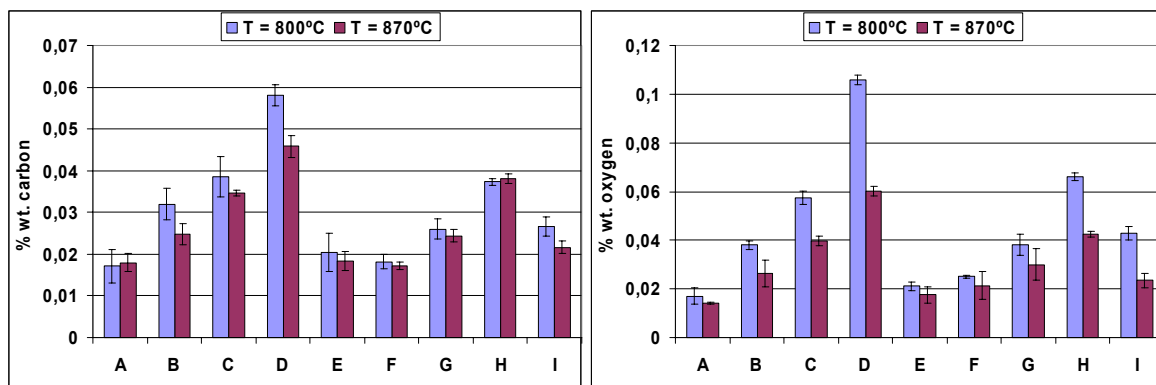


Figure 8. Carbon and oxygen content (% wt.) of sintered parts at 800°C and 870°C.

Figure 9 shows the densification achieved after sintering by the different components. As can be observed, feedstock A containing only fine powder “OSP” attained the highest densification (96%) at 810°C while feedstock G made with coarse powder only reached a maximum densification of 92% at 860 °C. The rest of the materials had densifications between 92% and 95% in the temperature interval from 830°C to 860°C. Both mixtures B and E with 67% of spherical powder and 33% of irregular fine and coarse powder respectively reached 95% in densification at the temperature of 830 °C.

This densification behaviour for spherical and irregular powders has been previously reported by other authors. Researching works performed by Koseski et al. [6] showed that spherical and irregular shaped powders can lead to similar densifications after sintering. Same results were observed by Blomacher [5] studying the MIM process of spherical and irregular iron and steel powders. German and Kubish [13] achieved almost full density and mechanical properties in the same range than the wrought material using water atomised steel powders. Other authors [14] have observed that the use of irregular powders, due to the broad pore size distribution as a consequence of their worse packing, can lead to a

sintering inhibition. In this work, that could be the reason of the differences in densification of feedstocks “A” and “D” although this does not seems to be a predominant factor.

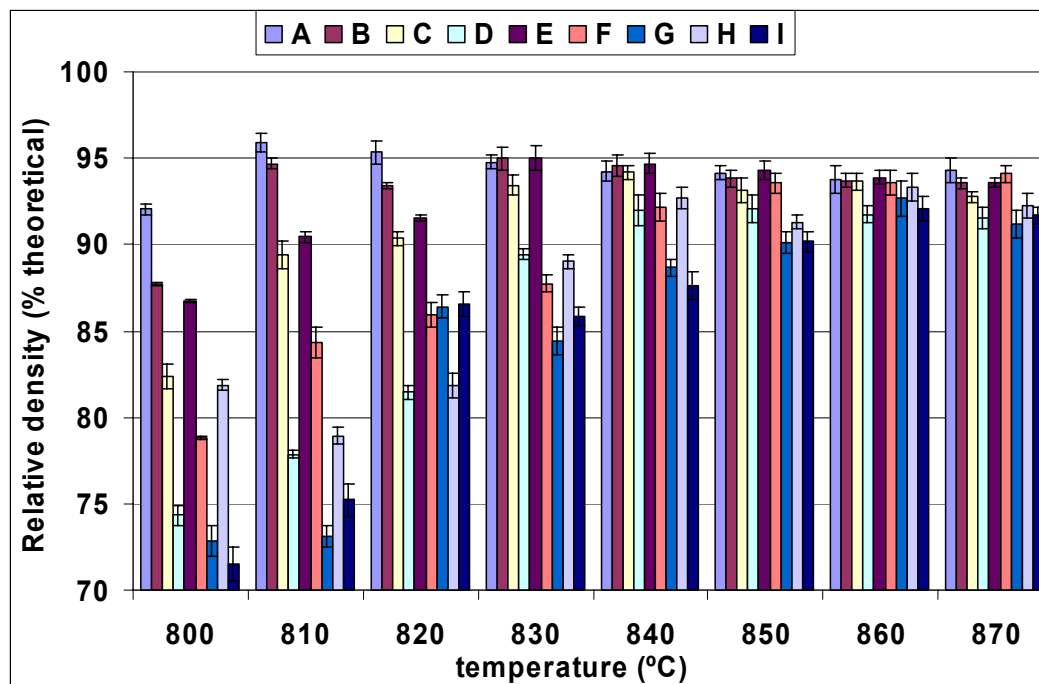


Figure 9. Relative density (% theoretical) of sintered parts at different sintering temperatures.

The other important powder characteristic influencing sintering process is the powder particle size. As it is well known, sintering is greatly activated by a small particle size. This fact is clearly observed in the densification development of the different bronze feedstocks. As far as mean particle size increases the component densification takes place at a higher temperature. In this way, the use of bimodal particle size distributions, although they allow to increase the solids loading in the feedstock, are usually linked to a degradation of the sintered density [15]. This fact does not impede to achieve in many cases a density close to theoretical. An example is the densification values obtained for mixtures of fine and coarse powders by Shu and Hwang [4] who achieved 96% in densification using a mixture of 60% coarse and 40% carbonyl (vol.) and similar mechanical properties to 100% (vol.) carbonyl powder. Other authors [16] found that the maximum amount of coarse iron powders that is possible to used mixed with fine powder (carbonyl) is 20% (wt.) observing differences in densification, microstructure and mechanical properties for contents of coarse powders above that. These results are in concordance with densification values obtained in this work for bronze feedstocks where feedstock “E” with a coarse powder content of 33% in volume show a sintering behaviour very similar to feedstock “A”.

Shrinkage undergone during sintering is presented in Figure 10. Values obtained show the same trend than the densification. If the points at 870°C are compared, it can be noted that feedstock A showed the lowest shrinkage while feedstocks G and I showed the

highest due to shrinkage is proportional to the solids loading used to make feedstock. When packing of the powder is high, powder content of the feedstock can be increased so shrinkage at the end of the process is lower and dimensional control of the components is better. Depending on the kind of powder used to fabricate the feedstock, the maximum shrinkage appeared at different temperatures since the optimal sintering temperature changes with the medium particle size of the powder. In the same way that densification, shrinkage of the components with spherical fine powder took place at a lower temperature than those ones made with coarse powders. In this work, it can be observed that the reduction of the powder content in the feedstock leads to an important increase of the shrinkage. German [17] suggests the use of bimodal particle size distributions in order to increase packing and reducing shrinkage. In this way, feedstock “E” fabricated with fine and coarse powders shows the same level of shrinkage than feedstock “A” presenting both of them the lowest values.

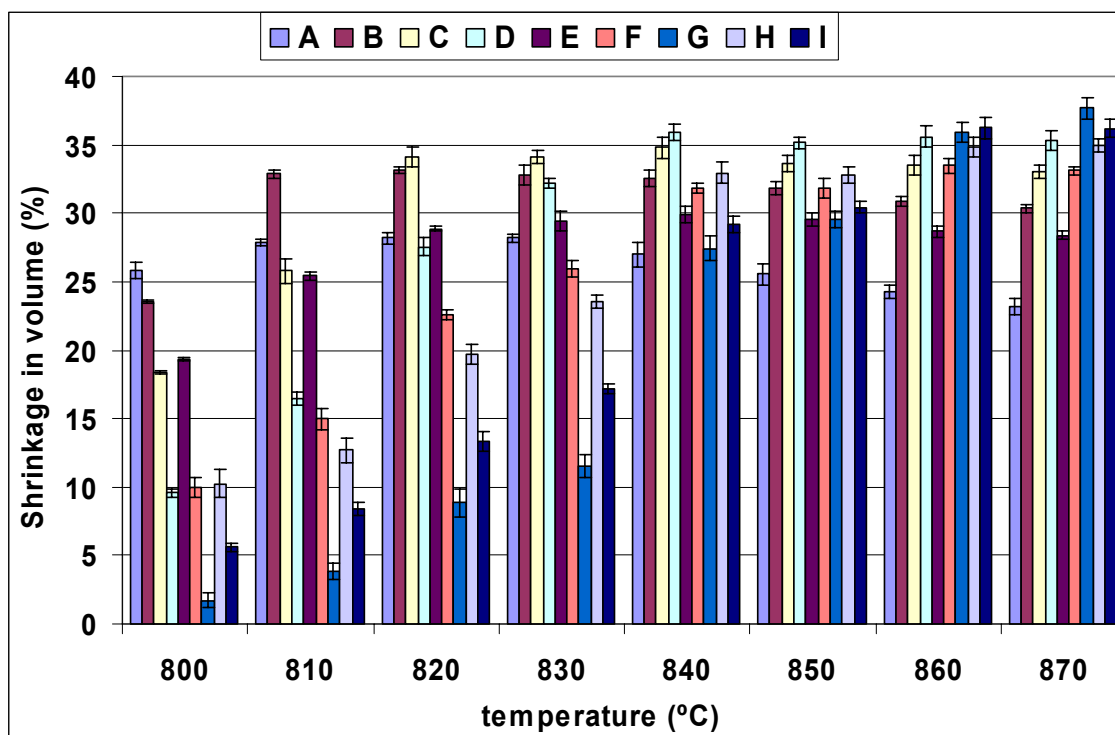


Figure 10. Shrinkage in volume (%) of sintered parts at different sintering temperatures.

Figure 11 presents the porosity of all sintered compacts which follows the opposite trend than densification. It must be noted that the sum of the relative density and the porosity is not exactly the unit because both have been evaluated using different methods. At low temperature, the porosity of feedstocks made with coarse powder is very high due to sintering of these components has not finished and only exist little joints in the contact areas between particles. The high free space between particles remains empty because densification of the compacts is low. Fine powders exhibit porosity much lower for the temperature interval studied. Comparing results at 870°C, it is observed that feedstock G

maintains a higher porosity than the rest. Mixing coarse and fine powders helps to eliminate the porosity as it is shown for feedstocks F and I fabricated mixing 67% of coarse powder with 33% of spherical and irregular fine powders respectively. Reducing pore size is therefore very useful to diminish porosity level of the components since the fine porosity seems easier to eliminate during sintering in comparison with coarse pores.

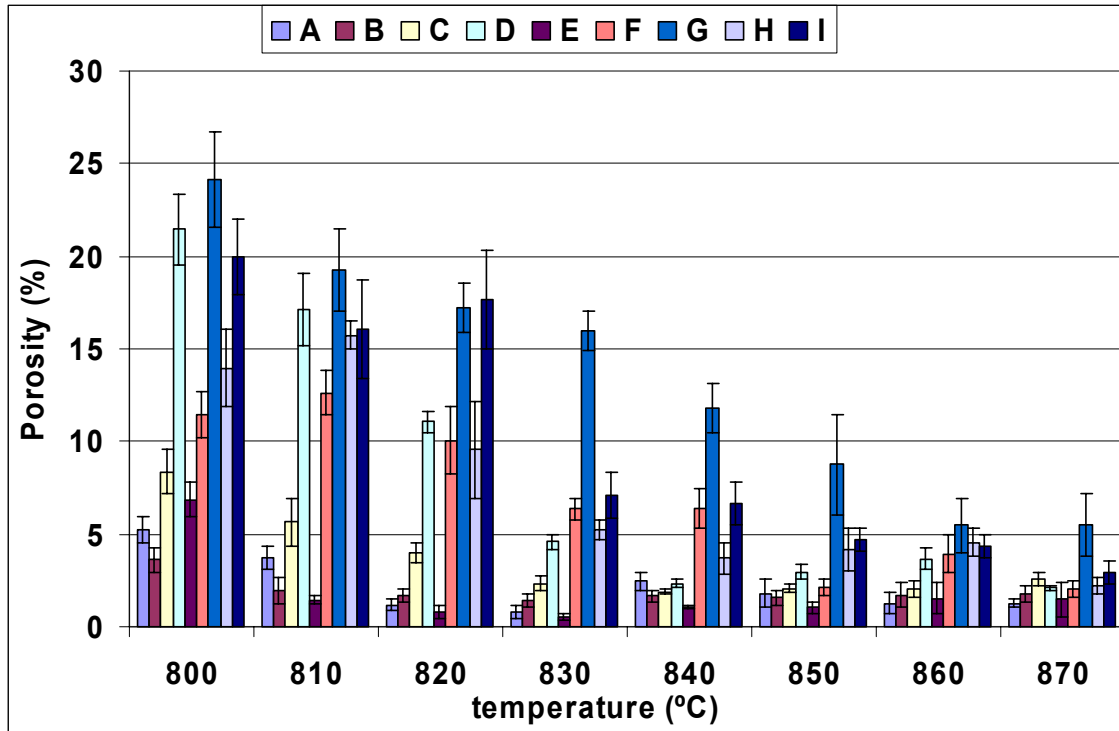


Figure 11. Porosity (%) of sintered parts at different sintering temperatures.

The highest densification, highest shrinkage and lowest porosity values obtained for each feedstock is presented in Table 4 for the temperature which they have been calculated. As it has been mentioned before, densification and porosity depend on particle size distribution while shrinkage is influenced by the solids loading used in the feedstock fabrication.

Table 4. Highest densification, highest shrinkage and lowest porosity and the temperature which they take place.

Feedstock	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Highest densification (%)	96	95	94	92	95	93,5	92,7	93,3	92,7
Temperature (°C)	810	830	840	840	830	850	860	860	860
Highest shrinkage (%)	28,21	33,14	34,79	35,97	29,88	33,46	37,68	34,97	36,25
Temperature (°C)	820	820	840	840	840	860	870	870	860
Lowest porosity (%)	0,8	1,42	1,9	2,35	0,51	2,17	5,47	2,21	2,92
Temperature (°C)	830	830	840	840	830	850	860	870	870

Feedstocks A, B and E present very similar values. On the contrary, feedstocks D and G made from irregular powders with different particle size show the lowest densification. The difficulties that coarse powder presents during sintering because of the particle surface reduction come with a penalty of lower sintered density and mechanical properties. Feedstocks fabricated mixing coarse and irregular powders with the gas atomised one showed densification, porosity and mechanical properties very close to those ones attained in the material prepared with only fine spherical powders. The initial solids loading do not appear to have a high influence on the final densification of the parts as it had previously been reported by Suri et al. [6], although it had a great influence on the shrinkage that occurred in the compacts. This is due to each feedstock presents a different solids loading and, therefore, injection moulded compacts have a different green density, increasing the shrinkage as the green density is lower. The temperature required for the optimal sintering in each material was higher as the amount of coarse powder was increased in the mixture. This is due to the fact that a bigger particle size implies a particle surface reduction causing an increase of sintering activation energy.

The microstructure of the nine materials obtained after sintering at 840°C in hydrogen is presented in Figure 12. As it is observed grain and pore size depend on the material and on the sintering level achieved at this temperature. Comparing materials A, B, C and D, the two first presents a grain and pore size bigger than the rest because of at this temperature grain and pore growth have taken place.

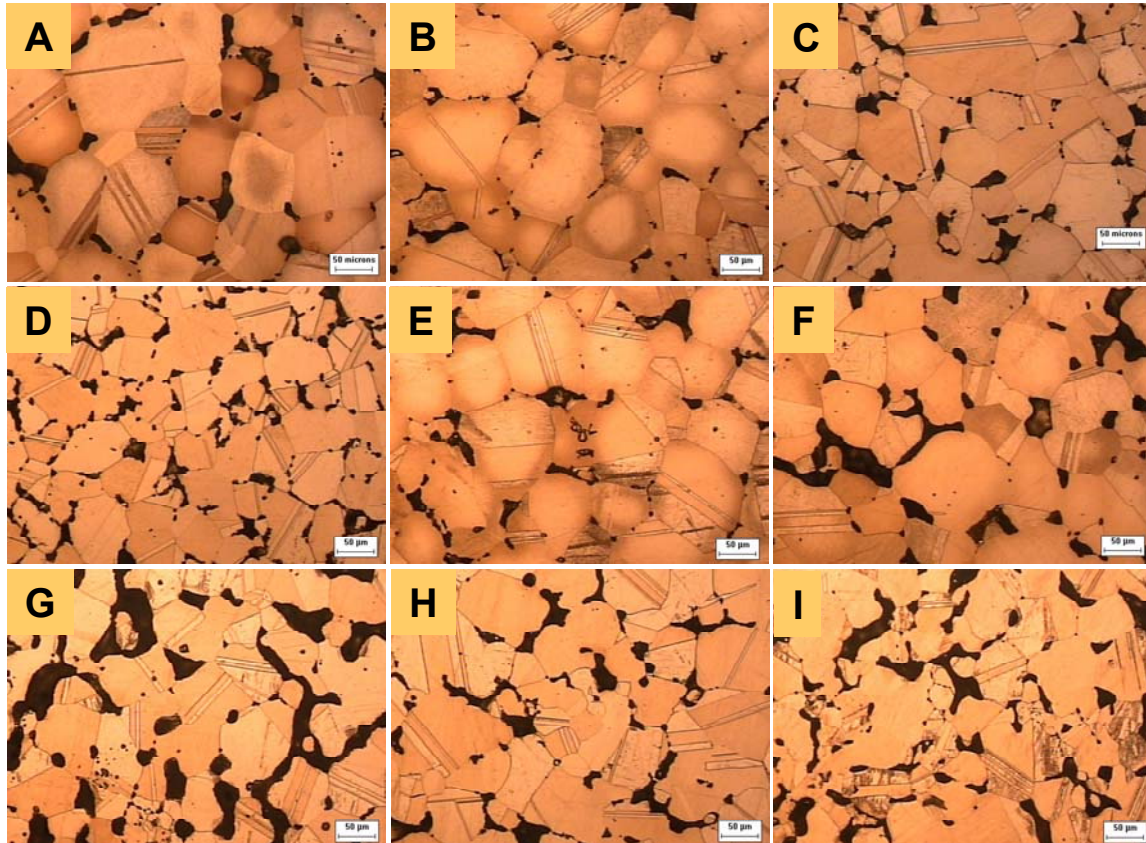


Figure 12. Microstructure of bronze components after sintering at 840°C (scale 50 μ m).

Microstructure of material D presents a smaller grain and pore size due to grain growth and pore coarsening has not begun at 840°C, being this temperature the optimal one for sintering this material. Materials A, E, F and G made from spherical fine and irregular coarse powders show that porosity increases with the coarse powder content in the feedstock. This temperature is not enough to eliminate pores existing between big particles being below the optimal for this material. Material E shows a microstructure very similar to feedstocks A and B with a grain size bigger than feedstock G which is indicative that for this material grain growth has taken place. Materials H and I obtained mixing irregular powders with different particle size present similar microstructures with a pore size smaller than G so mixing different particle size helps to reduce the pore size.

D) Final characterization

Mechanical properties of the sintered components were determined through hardness and flexural stress testing. Figure 13 shows the Brinell hardness of the nine different bronze components determined in the temperature interval from 800°C to 870°C.

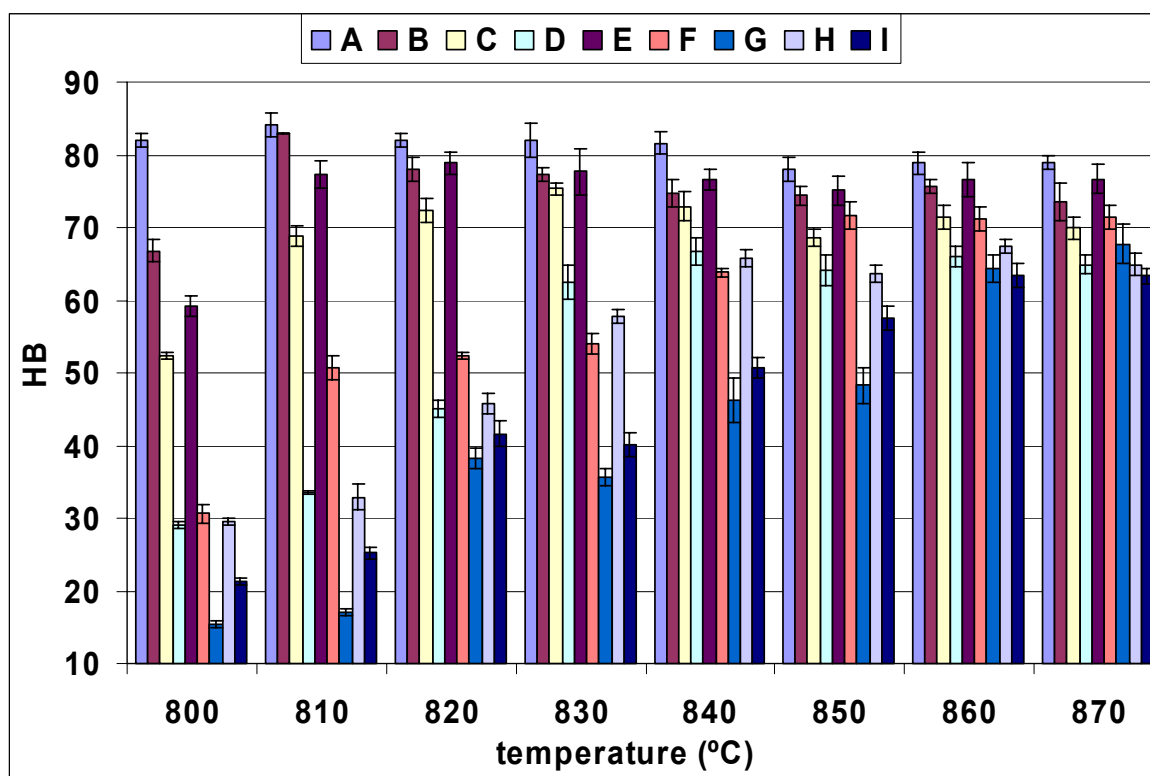


Figure 13. Brinell hardness of sintered parts at different sintering temperatures.

The evolution of the components hardness followed the same trend than densification. At low temperatures feedstocks prepared with coarse powder presented poor values of hardness. As far as sintering temperature was increased hardness of these components started to increase according to densification made higher and porosity was eliminated. Spherical fine powder presented the highest hardness attaining 84HB at 810°C, followed

by material B (83 HB at 810°C) and material E (79 HB at 820°C). The little phosphor content in the chemical composition of spherical powder OSP can acts as a hardener element in bronze. This element could help to increase the harness of components only or partially fabricated with this kind of powder. In general, an increase of irregular fine or coarse powder in the feedstock caused a harness reduction in the component. All feedstocks showed a slight hardness reduction for sintering temperatures higher than optimal as a consequence of grain and pore growth in the microstructure.

Table 5 shows the highest Brinell hardness attained for each material and the sintering temperature used in each case that can be considered as the optimal sintering temperature. At the same time, this table presents the flexural stress values obtained at the optimal sintering temperatures showed in the table.

Table 5. Highest Brinell hardness and bending strength at that temperature.

Mezcla	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Highest HB	84,14	83	75,34	66,72	78,92	71,7	67,74	67,5	63,4
S _R (Mpa)	510,5	505,3	468,7	425,6	492,7	442,2	373,0	416,8	401,7
T (°C)	810	810	830	840	820	850	870	860	860

Figure 14 presents in a more graphical manner the results of flexural stress obtained at the optimal sintering temperatures of the different components. As can be observed, the use of irregular powders is deleterious for the mechanical properties. This fact was observed by Fox et al. [18] for stainless steel powders measuring the ultimate tensile strength of MIM compacts after sintering. This reduction of strength was found to be due the increase of porosity with the irregular powder content. To increase the coarse powder content is also negative due to pores are bigger acting like little cracks. Mixtures B and E present mechanical properties very close to material A made only with spherical fine powder. Components fabricated from all feedstocks did not break during testing showing a flexural strain higher than 25%.

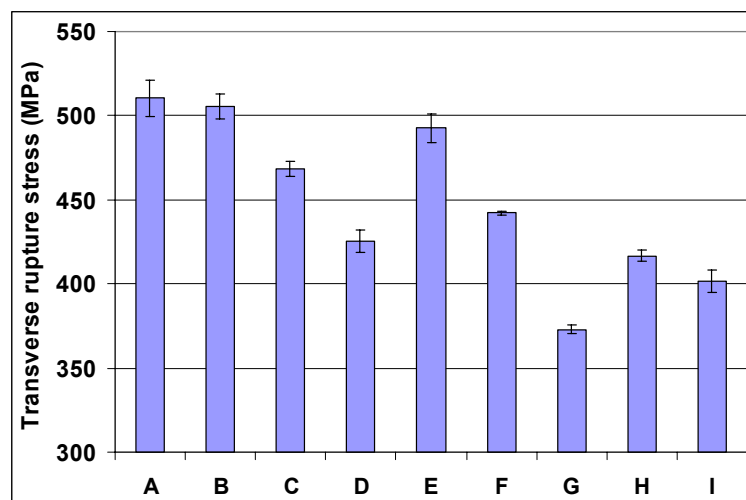


Figure 14. Transverse rupture strength (MPa) of sintered parts at the optimal sintering temperatures (Table 5).

CONCLUSIONS

High packing mixtures of powders were formed by mixing fine gas atomised powders with coarse water atomised ones, reaching higher apparent densities and similar moulding capacities than feedstocks made only with gas atomised powders. Green strength of the moulded compacts seems to be influenced by the particle size, diminishing as far as coarse powder content is increased in the feedstock.

Solvent debinding study performed has revealed that this step is also affected by the particle size and shape of the powder. Solvent extraction is faster for spherical shaped powders since they provide a shorter path to leave the part in comparison with irregular shaped particles. Coarse particle sizes are beneficial for wax elimination as result of the bigger pore size created allowing a better entering of the solvent.

Good densification can be attained in components fabricated by MIM from spherical fine powder and blends prepared mixing spherical with irregular and coarse powders achieving very similar densifications and mechanical properties. Therefore, the use of irregular water atomised powders, which are five times cheaper, can be a promising way to diminish raw material costs in MIM technology.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thanks to the Spanish Government and especially to the Education and Science Ministry for the concession of the FPU grant and the program ESTRUMAT-CM (reference MAT/77) from the Comunidad de Madrid which have funded this research work as well as Fraunhofer institute in Bremen for allowing us to use its facilities.

REFERENCES

- [1] R.M. German, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [2] K.M. Kulkarni, "A study of MIM feedstocks made with powders of different particle sizes", *Advances in Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 329-340, 1990.
- [3] S.K. Roy, D.D. Upadhyaya, R.K. Fotedar, "Metal Injection Moulding of Coarse Iron Powders", *Powder Metallurgy International*, vol. 24 (2), pp.88-90, 1992.
- [4] Guo-Jiun Shu, Kuen-Hyang Hwang. "High Density Powder Injection Molding Compacts Prepared from a Feedstock Containing Coarse Powders", *Materials Transactions*, vol. 45 (10), pp.2999-3004, 2004.
- [5] M. Blomacher, "Cost Reduced Feedstocks for Metal Injection Molding", *Advances in Powder Metallurgy*, pp. 341-358, 1990.
- [6] R.P. Koseski, P. Suri, N.B. Earhardt, R.M. German, "Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering", *Materials Science and Engineering A*, vol. 402, pp. 341-348, 2005.

- [7] A. Nylund, T. Tumberg, H. Bertilsson, E. Carlstrom, I. Olefjord, "Injection molding of gas and water-atomized stainless steel powders", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 31 (4), pp. 365-373, 1995.
- [8] MPIF 04:1985, "Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus", Metal Powder Industries Federation, 1985.
- [9] MPIF 46:1986, "Determination of Tap Density of Metal Powders", Metal Powder Industries Federation, 1986.
- [10] R-Y. Wu, W-C. J. Wei, "Torque evolution and effects on alumina feedstock prepared by various kneading sequences", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 67-75, 2000.
- [11] H. Miura, H. Gondou, "Effects of Powder Characteristics on the Metal Injection Molding Process of High Speed Steels", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 40 (5), pp. 479-483, 1993.
- [12] E.J. Westcot, C. Binet, R.M. German, "In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of powder injection moulded components", *Powder Metallurgy*, vol. 46 (1), pp.61-67, 2003.
- [13] R.M. German, C. Kubish, "Evaluation of injection molded 17-4 PH stainless steel using water atomized powder", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 29 (1), pp.47-62, 1993.
- [14] J. Zhao, M.P. Harper. "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores", *Journal of American Ceramic Society*, vol. 71 (2), pp. 113-120, 1988.
- [15] R.M. German, "The Prediction of Packing and Sintering Density for Bimodal Powder Mixtures", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, vol. 3, pp. 1-15, 1992.
- [16] Dong-Won Joo, Kwang-Duk Koo, Jang-Hyun Sung, "Metal injection molding of mixed powder with coarse and fine iron powder", *Journal of the Korean Institute of Metallurgy and Materials*, vol. 30 (12), pp.1467-1475, 1992.
- [17] R.M. German, "Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures", *Metallurgical Transactions A*, vol. 23 (5), pp. 1455-1465, 1992.
- [18] R.T. Fox, D. Lee, R.M. German, "Evaluation of Injection Molded Stainless Steel Powders", *Advances in Powder Metallurgy*, pp.359-373, 1990.

Capítulo 6

Conclusiones

VI

Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden extraer del conjunto de resultados obtenidos en el desarrollo de esta Tesis Doctoral son las siguientes:

- Es posible fabricar de manera satisfactoria, mediante la tecnología de moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM), componentes de bronce e Inconel 718 utilizando sistemas ligante basados en polietileno de alta densidad (HDPE), cera parafínica y ácido esteárico.
- La morfología y la distribución de tamaños de partícula del polvo presentan una notable influencia sobre su capacidad de empaquetamiento. La etapa de mezcla de las materias primas y fabricación del “feedstock” queda, por tanto, afectada por las características del polvo.
 - Las partículas con morfología irregular muestran un peor empaquetamiento comparadas con las de morfología esférica.
 - El uso de distribuciones de tamaños de partícula bimodales es ventajoso frente al uso de monomodales.

- Las mezclas que presentan un mejor empaquetamiento son las que tienen una distribución de tamaños de partícula muy ancha en comparación con las distribuciones monomodales y bimodales.

Teniendo esto en cuenta, es posible aumentar la carga sólida óptima en la fabricación de “feedstocks” para MIM actuando sobre el grado de empaquetamiento de los polvos a través de la correcta elección de su morfología y de su distribución de tamaños de partícula.

- Las características del polvo influyen de manera notable sobre las propiedades reológicas de las mezclas polvo-ligante.

- Los polvos con morfología irregular producen un incremento de la viscosidad y del esfuerzo umbral y una reducción del índice de flujo y de la energía de activación en comparación con la utilización de polvos de morfología de partícula esférica.
- Las mezclas de polvos gruesos y finos presentan un aumento notable del empaquetamiento y, por lo tanto, provocan una reducción de la viscosidad. De este modo, a través del uso de distribuciones de tamaño de partícula bimodales se pueden mejorar las características reológicas de las mezclas polvo-ligante.
- El uso de distribuciones de tamaño de partícula muy anchas mejora el comportamiento reológico de las mezclas en comparación con las distribuciones bimodales.

- La energía de activación sigue una tendencia parabólica cuando se representa frente a la carga sólida que contienen distintas mezclas polvo-ligante de un material, presentando un mínimo para el contenido de polvo correspondiente a la carga sólida óptima. De este modo, la determinación de la energía de activación puede constituir un nuevo método para evaluar la carga sólida más conveniente para la fabricación de “feedstocks” en la tecnología MIM.

- Se han establecido los parámetros y las condiciones de inyección más adecuadas que permiten la obtención de piezas con un menor número de defectos. De este modo, se han moldeado con éxito componentes en verde a partir de “feedstocks” fabricados con polvos de morfología esférica e irregular y distintas distribuciones de tamaño de partícula. La alta reproducibilidad alcanzada en el proceso de inyección hace pensar que la fabricación de todos los materiales es viable industrialmente.

- Se ha comprobado que el proceso de eliminación se puede facilitar en gran medida si se emplea una etapa previa de extracción con disolventes. La morfología, tamaño y distribución de tamaños de partícula del polvo utilizado afecta al proceso de eliminación del sistema ligante. Polvos de morfología esférica, tamaños gruesos y distribuciones de partícula que presenten un bajo nivel de empaquetamiento permiten una eliminación más fácil y rápida.

- Es posible sinterizar componentes fabricados con diferentes morfologías y distribuciones de tamaño de partícula consiguiendo una alta densificación de los materiales. El tamaño de partícula es la característica del polvo que tiene una mayor influencia sobre el proceso de sinterización. Los polvos de tamaño grueso muestran una menor sinterabilidad que los de tamaño de partícula fino pero mezclando ambos tipos se consiguen alcanzar densificaciones elevadas.
- En definitiva, el procesado vía PIM de “feedstocks” fabricados a partir de polvos con morfología de partícula irregular (atomizados en agua) presenta mayores dificultades durante las etapas de mezcla, moldeo y eliminación en comparación con el uso de polvos finos de morfología esférica. A pesar de ello, la fabricación de componentes utilizando este tipo de polvo de manera independiente o mezclado con polvos atomizados en gas es viable, obteniéndose materiales con buenas prestaciones después de la sinterización.

Como conclusión global se puede señalar que el procesado mediante PIM de “feedstocks” fabricados a partir de polvos con morfología de partícula irregular (atomizados en agua) supone una vía alternativa novedosa e innovadora que reduce costes de fabricación dentro de la tecnología de inyección de polvos que hace posible aumentar su nicho de mercado, atrayendo nuevas aplicaciones industriales de baja rentabilidad hasta el momento.

Capítulo 7

Líneas Futuras

VII

Líneas Futuras

Como líneas futuras de investigación de interés científico e industrial se pueden plantear varias investigaciones relacionadas con la caracterización y mejora de los materiales desarrollados en esta Tesis Doctoral así como con la obtención de un conocimiento más profundo de las distintas etapas que constituyen la tecnología de procesado PIM.

Como se ha podido comprobar, el aumento de la capacidad de empaquetamiento del polvo proporciona grandes beneficios durante las etapas de mezcla y moldeo y permite reducir considerablemente la contracción de los componentes durante la sinterización, con la consiguiente mejora del control dimensional. De este modo, encontrar cual es la distribución de tamaños de partícula óptima que conduce al máximo empaquetamiento posible, podría suponer una mejora notable sobre el proceso PIM y, por tanto, ser una línea de investigación muy interesante.

En lo que se refiere al procesado, sería de un gran interés encontrar sistemas ligante que permitan una mayor facilidad y rapidez de eliminación y conduzcan a niveles más bajos de contaminación después de la etapa de “debinding”.

Por otro lado, convendría realizar un estudio más exhaustivo de la etapa de sinterización de los materiales evaluando con una mayor profundidad la influencia de las características del polvo sobre el proceso. Además, en lo que se refiere a la sinterización del Inconel 718, es necesario alcanzar un mejor entendimiento acerca de como influye la fase Laves sobre el proceso de sinterización y encontrar las condiciones necesarias para disminuir lo máximo posible el contenido de esta fase.

En cuanto a la caracterización de los materiales fabricados, queda pendiente el estudio de sus propiedades mecánicas con una mayor profundidad. De este modo, sería interesante determinar la resistencia a flexión y a tracción así como la capacidad de deformación de los componentes de bronce 90/10 e Inconel 718. De este último, además, convendría realizar tratamientos térmicos de envejecimiento para evaluar la mejora de prestaciones que adquiere el material. Esto permitiría tener un criterio más acertado a la hora de comparar los resultados con los existentes en la bibliografía.

Para conseguir mejorar las prestaciones de los materiales fabricados, puede llevarse a cabo un proceso de compactación isostática en caliente (HIP) que permita alcanzar una densificación total evaluando la mejora que este proceso presenta sobre sus propiedades mecánicas.

Por último, se debería optimizar el procesado mediante moldeo por inyección de polvos para otro tipo de materiales de interés tecnológico, utilizando polvos atomizados en agua que permitan abaratar los costes de producción y comparar los resultados con los datos obtenidos en la fabricación de bronce.